ENDEAVOUR

Revista trimestral destinada a registrar el progreso de las ciencias al servicio de la humanidad

VOLUMEN XIII Julio 1954 NUMERO 51

SUMARIO

Editorial: The Royal Society of Arts 115

532.13
La viscosidad de los líquidos — E. N. DA C. ANDRADE — 117

069.5:615.1(492)
El Museo Histórico Médico-farmacéutico de Amsterdam — D. A. WITTOP KONING — 128

529.78:681.11
La ciencia y la cronometría — ADRIEN JAQUEROD — 134

75.004.6:53:54
Algunas investigaciones técnicas en la *National Gallery* de Londres — F. I. G. RAWLINS y A. E. A. WERNER — 140

577.12:576.8.095.18:547.464.3
Estudio bioquímico de un viejo veneno: una síntesis letal — SIR RUDOLPH PETERS — 147

581.12
Las rutas de reacción en la respiración vegetal — W. O. JAMES — 155

049.3
Revista de libros 163

Libros recibidos 167

Notas sobre los colaboradores 168

Redactor-jefe: E. J. HOLMYARD
Redactor auxiliar: TREVOR I. WILLIAMS
Ediciones extranjeras: J. A. WILCKEN

Imperial Chemical Industries Limited, Millbank, Londres, S.W.1
Toda comunicación a los editores debe dirigirse a North Block, Thames House, Millbank, Londres, S.W.1

The Royal Society of Arts

Este año se celebra el segundo centenario de la *Royal Society of Arts*, cuya historia relata un libro[1] de Derek Hudson y Kenneth W. Luckhurst, de reciente publicación. La Sociedad nació en un tiempo de gran actividad industrial y mercantil, cuando la artesanía local comenzaba a dar paso al progreso de las fábricas mecanizadas, y cuando «casi todos los patronos manufactureros acarician un invento propio y procuran mejorar a diario los de otros». Esas circunstancias condujeron a la fundación de varias sociedades técnicas para el estudio del comercio, la industria y las artes industriales, siendo la *Royal Society of Arts* una de las primeras asociaciones de este tipo establecidas en la Gran Bretaña.

La idea de la Sociedad fué concebida por William Shipley (1714–1803), modesto dibujante de Northampton, hermano del entonces Obispo de St. Asaph, y amigo de Benjamin Franklin. La intención inicial del plan de Shipley era estimular el progreso industrial con premios financiados por un fondo que formaran gentes amigas del bien público; pero, como ocurre con frecuencia, el primer paso hacia la realización de tal proyecto fué el más difícil. Lleno de entusiasmo, sin embargo, Shipley obtuvo una carta de presentación para Stephen Hales, el distinguido autor de *Vegetable Statics*, quien le infundió nuevos ánimos. Hales habló de este asunto a ciertos amigos influyentes, y el 22 de marzo de 1754 se celebró una reunión en un café de Covent Garden, en la que se acordó formar una «sociedad para el fomento de las artes, las manufacturas y el comercio». Este título, con la adición del adjetivo *Royal* en 1908, ha servido para designar oficialmente a la sociedad desde entonces, aunque suele nombrársela corrientemente en la forma abreviada de *Society of Arts*.

La Sociedad vino a llenar una gran necesidad, creciendo con extraordinaria rapidez; hacia 1762 tenía más de 2500 afiliados. Entre sus primeros miembros figuraron personalidades tan ilustres como Thomas Chippendale, Robert Clive, Edward Gibbon, William Hogarth, Samuel Johnson, Joshua Reynolds, Samuel Richardson y Horace Walpole.

Una de las razones del rápido progreso de la Sociedad fué que, en el siglo XVIII, no había departamentos del Estado, ni otras instituciones, que se ocuparan de las cuestiones relacionadas con la agricultura, la silvicultura, el comercio, las artes industriales, la ciencia y otras muchas materias de interés público, cuidadas hoy por diversos organismos especializados.

Durante cerca de cien años, la Sociedad ha venido cumpliendo el plan de Shipley de estimular el progreso, ofreciendo premios para trabajos sobre temas específicos; el acto de entrega de los premios se convirtió cada año en una de las grandes solemnidades sociales durante la primera parte del siglo XIX. En 1848 hizo personalmente la entrega de los premios el propio Príncipe Consorte. Entre los esfuerzos de la Sociedad, ninguno fué más enérgicamente mantenido que el dedicado al mejoramiento de la agricultura; gran fortuna fué obtener los servicios de Arthur Young, el famoso ingeniero agrónomo, como presidente del comité respectivo. Con certeza puede decirse que la revolución agrícola del siglo XVIII en la Gran Bretaña se debió, en gran parte, a la influencia de la Sociedad, que ofreció premios para trabajos sobre temas tales como el mejoramiento de la maquinaria agrícola, la producción y el empleo de abonos, la mejora de los métodos de cultivo, la introducción de nuevos pastos para el ganado, la cría de ovejas y vacas, el análisis del suelo y otros aspectos de lo que llamaríamos hoy la ciencia agronómica.

Un asunto anejo en el que se interesó grandemente la Sociedad fué la silvicultura. En los años en que se creó la Sociedad había una escasez tan grave de madera combustible y para construcción que llegó a convertirse en un problema nacional. Mediante la oferta de medallas, que tenían escaso valor intrínseco pero que representaban un alto honor, la Sociedad indujo a ciertos terratenientes ricos a embarcarse en amplios programas forestales. De 1758 a 1821, la Sociedad otorgó 127 medallas de oro y 40 medallas de plata por actividades de este género, elevándose el número de árboles plantados en dicho período a unos 50 millones. Muchos de los bosques que existen hoy en Inglaterra deben su creación a la *Society of Arts*.

Entre los primeros miembros de la Sociedad figuraron varios químicos distinguidos, siendo el Comité de Química uno de los más importantes. Entonces, como ahora, el ácido sulfúrico y los álcalis eran muy buscados para fines industriales, y aunque Ward y Roebuck habían mejorado los métodos de fabricar el ácido, se sentía la necesidad

[1] «The Royal Society of Arts, 1754–1954». John Murray London. 1954. Precio: 30 chelines.

de una mayor provisión de álcalis. La Sociedad trató de atender a esa necesidad estimulando la extracción de álcalis de las fuentes vegetales del país e importándolos de las colonias americanas. Mayores éxitos obtuvieron sus esfuerzos en pro del refinamiento del aceite de ballena y de la manufactura de verdete, y su aguda previsión se revela en el hecho de haber otorgado, en 1808, una medalla de plata a Samuel Clegg, inventor del tipo moderno de gasómetro, por una memoria sobre esquemas de alumbrado de gas en fábricas y edificios públicos. Hacia la misma época, la Sociedad concedió una medalla de plata a un ciudadano de Birmingham, que descubrió un nuevo proceso de destilación de brea de hulla.

Igual previsión mostró la Sociedad en su fomento del arte, en el más estricto sentido de la palabra. En la primera reunión de la Sociedad se expresó ya la opinión de que el dibujo era «absolutamente necesario» en el comercio y en la industria, y en la reunión siguiente se adoptó la decisión de incluir premios para dibujos infantiles en la primera lista de recompensas de la Sociedad. Entre los jóvenes ganadores de premios, de un promedio de 13 años, figuraron Landseer, Millais, Lawrence y Eastlake; los tres últimos fueron más tarde presidentes de la *Royal Academy*. Esta institución debe en última instancia su existencia a la *Society of Arts*, que en 1760 organizó la primera exposición pública de arte contemporáneo celebrada en Gran Bretaña. La exposición constituyó un gran éxito, y el estímulo así creado condujo a la fundación de la *Royal Academy* sólo ocho años después.

Su experiencia de 1760 convenció a la Sociedad del valor de las exposiciones, que han venido formando uno de los principales aspectos de su actividad a lo largo de su vida. El año siguiente, 1761, la Sociedad organizó la primera exposición industrial de Gran Bretaña, con una espléndida presentación de maquinaria agrícola, pero su éxito más resonante fué la Gran Exposición de 1851. Parece que ésta se debió a la inspiración personal del Príncipe Consorte, a la sazón Presidente de la Sociedad, quien opinaba que la exposición debería tener un carácter internacional más bien que simplemente británico. Finalmente, se encargó de organizar la Gran Exposición una Comisión Real, pero la iniciativa correspondió sin duda a la *Society of Arts*.

La Sociedad extendió pronto sus actividades más allá de los límites de Inglaterra hasta sus posesiones de ultramar, ofreciendo premios para ayudar a las colonias, ya fuese introduciendo en ellas nuevas plantas e industrias, ya promoviendo la exportación de sus productos coloniales a Inglaterra. La famosa expedición del *Bounty* se originó en la oferta de un premio de la Sociedad para el logro de la transplantación del árbol del pan a las Antillas. El capitán del *Bounty*, el famoso Bligh, no consiguió el éxito en aquella ocasión, pero en una segunda expedición, en el *Providence*, logró transplantar a las Antillas, no sólo el árbol del pan, sino otras muchas plantas valiosas, obteniendo la medalla de oro de la Sociedad. Unos treinta años más tarde, en 1820, la Sociedad ofreció otras dos medallas de oro: una para la mayor cantidad de lana importada desde Nueva Gales de Sur, y otra para la muestra más fina de lana de aquella colonia; las dos fueron otorgadas en 1822 a John Macarthur, fundador del comercio de lana de Australia. La Sociedad estimuló también las primeras industrias vinícolas de Sudáfrica y Australia, y el cultivo de té en la India.

Hay en realidad muy pocos campos culturales o industriales en los que no se haya hecho sentir la benéfica influencia de la *Society of Arts*. A su iniciativa se debe la creación del Real Colegio de Música y de la Real Sociedad Fotográfica, así como otras novedades tan útiles como la impresión de los billetes de banco, los servicios de salvamento en el mar, la cartografía, y ciertos avances en la construcción de buques y de instrumentos científicos, diseños de maquinaria textil, reforma postal y abastecimiento de pescado fresco para Londres. La Sociedad es probablemente el organismo más importante del mundo, encargado de los exámenes en los estudios comerciales y las lenguas modernas, pasando de 100 000, por término medio, cada año los ejercicios de esa índole sometidos a su criterio. Las conferencias dadas bajo sus auspicios por las autoridades más destacadas cubren todas las ramas del arte, la industria y el comercio, y son siempre de extraordinaria brillantez.

El libro de los señores Hudson y Luckhurst, publicado en ocasión del bicentenario de la Sociedad, nos ofrece un interesante relato de los doscientos años de su vida, llena de múltiples actividades, que aparecen subrayadas con numerosas ilustraciones. Nos hemos limitado aquí a trazar un bosquejo de la que seguramente es una de las más notables sociedades del mundo, pero nos complacemos en ofrecer a ésta nuestra más sincera felicitación. Bajo su Presidente actual, Su Alteza Real el Duque de Edimburgo, la Sociedad entra en su tercer siglo con renovado vigor y firme confianza en sus propósitos.

La viscosidad de los líquidos

E. N. DA C. ANDRADE

El estudio teórico de las propiedades viscosas de los líquidos revela las dificultades que presenta la deducción de dichas propiedades partiendo de las leyes generales de interacción molecular. Sin embargo, los resultados experimentales muestran ciertas regularidades, especialmente en la relación temperatura/viscosidad, que parecen justificar un enfoque más simple de estos problemas, sobre todo en el caso de los líquidos menos complejos.

INTRODUCCION

El estado líquido, a diferencia del gaseoso, y del sólido en ciertos aspectos, ofrece dificultades peculiares. Las propiedades medibles de los gases, especialmente bajo condiciones no demasiado próximas a su punto crítico, muestran muchas regularidades, las cuales, en su mayoría, han podido ser representadas satisfactoriamente mediante la teoría cinética. El hecho de que las moléculas se desplazan la mayor parte del tiempo con velocidades uniformes en una región en donde las fuerzas intermoleculares son despreciables introduce grandes simplificaciones. Sólo deben considerarse choques en los que no intervienen más que dos moléculas; puesto que la orientación relativa de las dos moléculas que chocan es fortuíta, la forma de las moléculas tiene poca influencia; si se toman en consideración las propiedades mecánicas es generalmente posible despreciar las vibraciones y las rotaciones de las moléculas. Todos estos factores de simplificación se hallan ausentes en el estudio de los líquidos.

Con los sólidos — esto es, los sólidos cristalinos — la cuestión queda simplificada por el elevado grado de orden espacial de los átomos y las moléculas. Las propiedades tales como el calor específico son independientes de pequeñas faltas o irregularidades de la estructura cristalina. En cambio, el comportamiento mecánico es un ejemplo de la clase de propiedades para las cuales las irregularidades locales de la misma tienen una gran importancia, involucrando entre otras consecuencias la complicación de que las propiedades dependen particularmente de la historia previa de la muestra. En esto los líquidos poseen una ventaja, puesto que con líquidos homogéneos las constantes relativas al flujo quedan determinadas únicamente por el estado — presión y temperatura — de la substancia. Excepto en algunos casos relativamente triviales, como de sobrefusión, no tienen lugar los estados termodinámicamente inestables. El estudio de la viscosidad de los líquidos, entonces, parece ser una posible fuente de importante información relativa a la naturaleza del estado líquido y, como veremos, revela ciertas regularidades generales interesantes.

HISTORIA

La historia del estudio de la viscosidad como una rama de la física se inició con Newton cuando en el segundo libro de *Principia*, trata de los flúidos mantenidos en movimiento circular, ya por un cilindro giratorio infinitamente largo o por una esfera en rotación. Su objeto era investigar la propiedad del vórtice solar cartesiano de un flúido sutil que acarreaba en su movimiento a los planetas. Llegó, con considerable y evidente satisfacción a la conclusión «*Hinc liquet Planetas a Vorticibus corporeis non deferri*» (De aquí que sea manifesto que los planetas no son acarreados por vórtices materiales) [1]. Lo que es aquí interesante es que para el propósito del cálculo es necesario suponer una ley según la cual el movimiento de una capa de líquido se transmite a la capa contigua, y Newton estableció como hipótesis: «*Resistentiam, quae oritur ex defectu lubricitatis partium Fluidi, caeteris paribus, proportionalem esse velocitati, qua partes Fluidi separantur ab invicem*» (La resistencia provinente de la falta de deslizamiento en las partes de un flúido, cuando los demás factores permanecen iguales, es proporcional a la velocidad según la cual las partes del líquido se separan unas de otras) [2]. El flúido, según el tratamiento de Newton, estaba dividido según «innumerables» capas de igual espesor, de forma que tal suposición quiere decir, según el lenguaje actual, que la resistencia al movimiento de cortadura era proporcional al gradiente de velocidad. Los líquidos para los cuales esto es cierto se llaman por lo tanto líquidos newtonianos, o se dice que poseen una viscosidad newtoniana.

Newton no aplicó a los líquidos reales las

consideraciones derivadas de su suposición, y durante más de un siglo después de la publicación de su *Principia*, todos los que trataron sobre el movimiento de los flúidos, sobre hidrodinámica (palabra empleada por primera vez, en su forma latina, por Daniel Bernoulli, como título de su libro sobre tal materia, aparecido en 1738), omitieron toda consideración sobre la fricción de los líquidos. Al final del siglo XVIII y a principios del siglo XIX, los investigadores franceses, especialmente Coulomb y Girard, llevaron a cabo experimentos bien concebidos sobre la resistencia al movimiento ofrecida por los líquidos, pero no intentaron analizar el movimiento. En 1823, Navier, el fundador de la moderna teoría matemática de la elasticidad volvió a establecer la ley de Newton sobre la resistencia de los flúidos, sin tener aparentemente ninguna idea de lo que Newton había hecho, y definió sin darle ningún nombre una constante ϵ, que es el actual coeficiente de viscosidad. Stokes [3] fué quien, en particular, creó en 1845 la moderna teoría del movimiento de los líquidos viscosos; por ejemplo, partiendo de la suposición de Newton, resolvió en esencia el problema del derrame a través de un tubo cilíndrico, que es el ejemplo más familiar a los estudiantes que hoy emplean los viscosímetros capilares. Aproximadamente en la misma época, Poiseuille [4] publicó su trabajo clásico sobre el derrame de líquidos a través de tuberías. Era un doctor en medicina interesado en la circulación de la sangre a través de los capilares, lo cual tuvo la afortunada consecuencia de que, a fin de hacer comparaciones con los capilares anatómicos, emplease tubos de diámetros, que variaban entre 0,14 y 0,03 mm, mucho menores que sus predecesores. Trabajó con agua destilada y obtuvo experimentalmente la conocida fórmula para el caudal derramado por unidad de tiempo: $V = C\,pr^4/l$, en donde C es una constante, p es la diferencia de presión entre ambos extremos del tubo, r es su radio y l la longitud. También midió sistemáticamente la variación del volumen V con la temperatura, desde 0° hasta 45°C. Sus trabajos tuvieron una gran exactitud. Las investigaciones de Poiseuille representan una fase del desarrollo de este estudio.

Según nuestras noticias, el primero que usa el término «coeficiente de viscosidad» es Clerk Maxwell [5] cuando, en relación con sus investigaciones sobre el comportamiento de los gases, lo definió en 1866; en 1860, analizando la misma cuestión, habla de la «fricción interna» y del «coeficiente de fricción». En estas breves notas históricas hemos omitido muchos nombres importantes, pero debemos decir algo sobre Thorpe y Rodger [6], quienes hacia 1890 hicieron un esfuerzo decidido para resolver el problema de la relación entre la viscosidad de los líquidos y su naturaleza química. Sus trabajos ocupan unas 350 páginas de las *Philosophical Transactions* de la Royal Society, que incluyen una cuidadosa determinación de la viscosidad, a varias temperaturas, de 88 líquidos de una composición química definida, en su mayoría compuestos orgánicos. En muchos casos sus valores todavía son hoy los mejores disponibles. El gran defecto de tales mediciones es que, mientras el límite superior de la gama de temperaturas está cerca del punto de ebullición de cada líquido particular, el límite inferior es para todos los casos 0°C. Esto quiere decir que para líquidos con un bajo punto de ebullición, tales como el isopreno, pentano y acetaldehido, la banda de temperatura es muy reducida y, lo que es todavía peor, como los puntos de solidificación de la mayoría de los líquidos están unos 50°C — y en muchos casos 100°C o más aún — por debajo de 0°, en muy pocos casos se puede contar con valores de confianza para la viscosidad correspondiente a temperaturas próximas al punto de congelación, que, como veremos más adelante, es una región muy interesante.

Thorpe y Rodger, en su intento de relacionar la viscosidad con la naturaleza química, hacen una comparación de las viscosidades para lo que ellos llaman temperaturas comparables, planteándoseles el problema de cuáles sean tales temperaturas. Bajo la influencia, sin duda, de sus mediciones, seleccionaron el punto de ebullición, cosa de lamentar, ya que si por casualidad la presión atmosférica hubiera sido dos o tres veces mayor o dos o tres veces menor que la actual — lo que no hubiera influído en modo alguno sobre la estructura química — hubieran obtenido una tabla de temperaturas completamente distintas y, por consiguiente, de viscosidades relativas. Habiendo tenido poco éxito con las viscosidades en el punto de ebullición, probaron otros métodos de comparación, en particular de las viscosidades a $0{,}6\theta$, donde θ es la temperatura crítica del líquido, y también de las viscosidades a puntos en donde la inclinación de la curva de viscosidad/temperatura, cuya tangente es $d\eta/dt$, era la misma, pero en general no puede decirse que hallaran ninguna regularidad digna de mención en su ataque a este problema.

Más tarde, Dunstan y Thole [7], tomando la temperatura de 20°C como estandard para todos

los líquidos, hallaron ciertas reglas empíricas para la predeterminación de la viscosidad a esta temperatura, dentro de una serie homóloga, resultados interesantes que no condujeron, sin embargo, a generalidad alguna respecto a la viscosidad de los líquidos.

VARIACION DE LA VISCOSIDAD CON LA TEMPERATURA

La característica más notable de la viscosidad de los líquidos es su pronunciado decrecimiento con el aumento de temperatura, en tanto que la viscosidad de los gases crece con la temperatura. De manera general, parece que cuanto más complicado es el líquido tanto mayor es la influencia de la temperatura. Así, en ciertos vidrios, en la zona en donde se comportan como líquidos normales pero muy viscosos, un aumento de 100°C disminuye la viscosidad hasta una milésima parte y aun mucho menos; en una solución concentrada de sucrosa la viscosidad decrece a 1/70 cuando la temperatura aumenta desde 0° hasta 100°C; en cierto alcohol amílico se reduce a 1/18; en el octano a 1/3; en el bromo a 2/5 y en el mercurio a 5/7, para la misma variación de temperatura. Los líquidos metálicos y los monomoleculares en general muestran una variación de la viscosidad relativamente pequeña; en el galio líquido una variación de temperatura de más de mil grados, desde 80° hasta 1100°C, reduce la viscosidad a 1/3, obteniéndose para el agua una reducción parecida con un cambio de temperatura desde 0° hasta 45°C.

Cuando abordamos la cuestión de la representación exacta de la variación de la viscosidad con la temperatura, hallamos una gran variedad de fórmulas. Una clase de estas fórmulas considera la variación con la temperatura exclusivamente debida al cambio de volumen. Como típica de dicha clase citaremos la de Batschinski [8]:

$$\eta = \frac{c}{v - w}$$

en donde c y w son constantes; v es el volumen específico y w un valor límite del volumen para el cual η resulta igual al infinito. La expresión $v - w$ se denomina el volumen libre; sus valores pueden obtenerse partiendo de otras fórmulas, pero los resultados con métodos distintos no son muy concordantes. La objeción esencial contra fórmulas de este tipo es que la viscosidad no es una función exclusiva del volumen, tal como indican los trabajos de Bridgman [9] sobre la viscosidad de los líquidos a alta presión. Así la Fig. 1 indica la viscosidad del alcohol iso-amílico referida al volumen para dos temperaturas diferentes; puede observarse que existen dos curvas completamente distintas.

Thorpe y Rodger emplearon la fórmula de Slotte [8] $\eta = C/(1 + bt)^n$, en donde t es la temperatura en °C y hay tres constantes, pero no hallándola muy satisfactoria adoptaron otra fórmula también con tres constantes. Duff [11], en 1897, citó siete fórmulas que habían sido sugeridas, añadiendo otra propia suya con cuatro constantes. Después de él, M. Brillouin presentó una fórmula con cinco constantes.

En 1930, Andrade sugirió [12] la simple formula exponencial

$$\eta = Be^{b/T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

para representar la variación de la viscosidad con la temperatura a presión constante, la cual fué modificada más tarde [15] así

$$\eta v^k = Ce^{c/vT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

para tomar en consideración el cambio de volumen que acompaña al cambio de temperatura. Más tarde se vió que la simple fórmula exponencial (1) había sido presentada por de Guzman [13] en 1913; éste tomó la fórmula de Kirchhoff para la presión del vapor: $\log p = A - B/T - C \log T$, omitió el ultimo término y reemplazó la p por φ [14].

Andrade [15] realizó una comparación sistemática de la fórmula (2) con los resultados experimentales de Thorpe y Rodger, y otros. Cuando la fluctuación de la medición, expresada por la

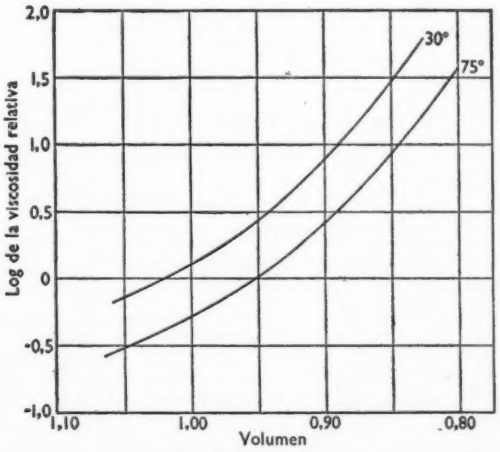


FIGURA 1 – *Variación de la viscosidad del alcohol iso-amílico respecto al volumen a 30° y a 75°C, obtenida de los resultados a alta presión de Bridgman.* η_0 *es la viscosidad a 30° y presión atmosférica* [9].

relación entre el máximo y el mínimo η medido era 2 o menos aún, la concordancia se hallaba en general dentro del 0,3 %; para relaciones hasta 3, dentro del 1 %; y para relaciones mayores raramente excedió del 2 %. En el caso del alcohol propílico desde $-60°$c hasta 96°c, en donde la viscosidad pasa desde 0,319 hasta 0,0047 poise, una variación de 67, el mayor error fué del 2,2 %. Debe recordarse que, en general, la viscosidad no es una propiedad que haya sido medida con un elevado grado de exactitud. Para los líquidos en cuestión, las mediciones han sido casi todas realizadas con alguna forma de viscosímetro capilar, en donde interviene la cuarta potencia del radio y debe aplicarse una corrección final algo incierta, dependiente del volumen que pasa por segundo. Estos factores conciernen no solamente a las mediciones absolutas, ya que tanto el radio como la corrección final varían con la temperatura, especialmente la última.

La aplicación general de la fórmula con dos constantes puede, por lo tanto, considerarse aceptable para una variedad de líquidos, incluyendo metales líquidos, haluros alkilos y alkenilos, tioéteres, alcoholes primarios y secundarios, ésteres, hidrocarburos aromáticos y ácidos grasos. Líquidos excepcionales son el agua, naturalmente, y los alcoholes terciarios, que son también anómalos en otros respectos. Parece que el agua debería comportarse normalmente más allá de los 70° [12], pero el alcance de las mediciones actualmente disponibles no es suficiente para una decisión definitiva.

La fórmula $\eta = Be^{b/T}$ se emplea muy generalmente para representar la variación de la viscosidad, puesto que es de simple aplicación. La fórmula (2) se adapta, en general, algo mejor cuando la variación de la viscosidad es grande, pero la mejor prueba de su validez la proporciona la viscosidad de la serie de metales alcalinos líquidos que damos más adelante.

CONSIDERACIONES TEORICAS GENERALES

La fórmula exponencial, que es válida para una variedad tan grande de líquidos con moléculas que, en muchos casos, son extremadamente complejas, no parece probable que dependa de una suposición particular referente a los detalles de las fuerzas intermoleculares.

Se consideraba que las moléculas vibraban en un conjunto, con una frecuencia fundamental ν, cada una en una posición de equilibrio que solamente se movía muy despacio. Con un sólido monomolecular, tal como el plomo, existen diferentes maneras para la evaluación de ν, que coinciden en dar un valor de unos $2{,}0 \cdot 10^{12}$ para este elemento. Como el cambio de volumen al fundir un metal es relativamente pequeño, las fuerzas moleculares no pueden ser muy diferentes para ambos estados en el punto de fusión, al menos para elementos de estructura cristalina cúbica o aproximadamente cúbica, y por lo tanto las frecuencias deben ser muy parecidas. Basándose en el coeficiente de autodifusión, medido con la ayuda de isótopos radiactivos, parece ser que para difundirse un átomo de plomo líquido a través de una distancia σ, en donde σ^3 es el volumen medio de líquido por átomo, se requiere un tiempo de unos 80 períodos de vibración, lo que justifica la suposición de un centro de vibración casi estacionario. Se supuso que en el punto de fusión el momento se comunicaba de una capa del líquido a la otra, en cada libración extrema de la oscilación. De tal suposición podemos establecer enseguida que $\eta_M = C\nu m/\sigma$, en donde m es la masa de la molécula y C una constante cuyo valor es cerca de la unidad. Incluso para los gases, la constante de la fórmula de viscosidad no puede calcularse exactamente, excepto para las moléculas más simples. El valor 4/3 para C fué adoptado basándose en una suposición aproximada.

Existen dos caminos para hallar ν para las substancias monomoleculares tales como los metales líquidos y los gases nobles, que son particularmente adecuados para una comprobación numérica según una simple teoría. Puede expresarse como $\nu = k\theta/h$, en donde θ es la temperatura característica de Debye, o mediante una fórmula debida a Lindemann (Lord Cherwell), así $\nu = K(T_M/AV^{\frac{2}{3}})^{\frac{1}{2}}$ en donde T_M es el punto de fusión en grados absolutos, A el peso atómico y V el volumen atómico, teniendo K el valor, $3{,}1 \cdot 10^{12}$. Según esto, la viscosidad de un líquido monomolecular en el punto de fusión puede expresarse por

$$\eta_M = \frac{4}{3}\left(\frac{A^2\rho_M}{N^2}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{k}{h}\theta = 3{,}90 \cdot 10^{-6}\,\theta\rho_M^{\frac{1}{2}}A^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

en donde ρ_M es la densidad al punto de fusión,

o

$$\eta_M = 5{,}7 \cdot 10^{-4}\,(AT_M)^{\frac{1}{2}}\,V^{-\frac{2}{3}} \quad (4)$$

Los valores que estas fórmulas proporcionan concuerdan bastante bien con la viscosidad medida para los líquidos monomoleculares en su punto de fusión. Por ejemplo, según (3) el valor de $\eta_M/\theta\rho_M^{\frac{1}{2}}A^{\frac{1}{2}}$ debería ser $3{,}90 \cdot 10^{-6}$ para todos los metales. Para siete metales, Li, Na, K, Cu, Ag, Au, Pb, para los que disponemos de los

valores de θ, éstos resultan ser 10^{-6} ·4,05; ·4,35; ·3,95; ·4,05; ·3,78; ·3,68; ·4,11, por más que las viscosidades extremas estén en la relación de 1 a 10 y las densidades extremas lo sean de 1 a 34. Para el helio líquido 1, la forma «normal» cuya viscosidad es cerca de una milésima de la del oro líquido, el valor disponible de θ da $\eta_M = 9{,}5 \cdot 10^{-5}$ poise a diferencia del valor $7{,}3 \cdot 10^{-5}$ obtenido experimentalmente [16].

En la Fig. 2 se indican las viscosidades de diecisiete metales líquidos en su punto de fusión, con referencia a $(AT_M)^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{2}{3}}$. Puede observarse que los puntos siguen una línea recta, con una inclinación $5{,}7 \cdot 10^{-4}$, a excepción de los tres metales Sb, Bi e Ga. El hecho de que estos metales no sigan la misma ley es, hasta cierto punto, muy satisfactorio, puesto que tienen una estructura cristalina muy distinta de la cúbica y además exhiben otras anomalías. Por ejemplo, la relación de la conductividad eléctrica en el estado sólido con la correspondiente al estado líquido, en el punto de fusión, es aproximadamente 0,5 para estos tres, mientras que para los metales normales tiene valores entre 1,45 y 2,28. La teoría da valores para estos metales normales que están de acuerdo con los experimentos, pero para los tres anormales predice valores alrededor de 5, o sea unas 10 veces demasiado elevados [17]. El coeficiente de dilatación térmica muestra, de forma parecida, una marcada anomalía para estos tres metales.

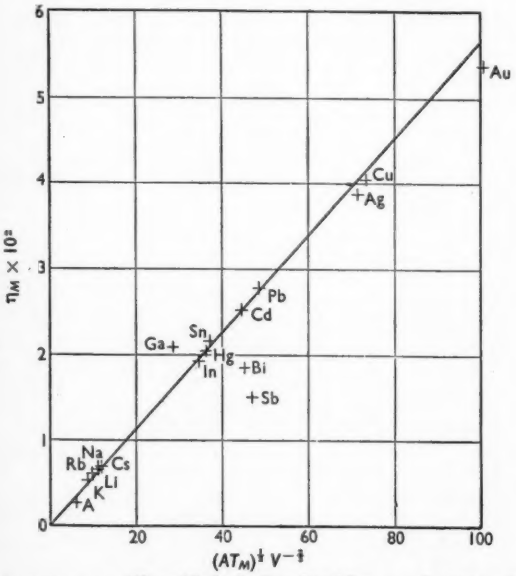


FIGURA 2 – *Viscosidad de los líquidos en el punto de fusión respecto a* $(AT_M)^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{2}{3}}$. *También se indica el punto para el argón líquido.*

La satisfactoria concordancia entre las magnitudes absolutas de las viscosidades observadas y las calculadas indica que ninguna teoría basada en la comunicación del momento por el propio paso de la molécula de una a otra capa (como en el caso de los gases) puede ser válida.

Para deducir la variación con la temperatura, podemos observar que la agitación de temperatura debe interferir en la comunicación del momento, siendo necesaria una cierta energía de orientación, o activación, de acuerdo con el principio de Boltzmann. La relación entre el número de moléculas que poseen la energía requerida E a la temperatura T con el de las que lo hacen a la temperatura T_1 debe entonces ser $e^{E/kT - E/kT_1}$ de manera que $\eta = \eta_{T_1} e^{-E/kT_1} e^{E/kT}$.

Si T_1 es el punto de fusión T_M, entonces

$$\eta = \eta_M e^{-E/kT_M} e^{E/kT}$$
$$= Be^{E/kT} = Be^{b/T}.$$

Si tomamos en consideración la expansión que tiene lugar cuando se calienta el líquido, hay tres efectos que deben tenerse en cuenta: el número de moléculas por unidad de superficie en el plano de cortadura decrece; la distancia entre dos capas moleculares aumenta; y la energía potencial mutua disminuye. La energía potencial media de una molécula es, según la ecuación de Van der Waals, inversamente proporcional al volumen específico v. Si hacemos variar la energía de «activación» de esta manera, obtenemos para la fórmula de la variación de temperatura:

$$\eta v^{\frac{1}{2}} = Ce^{E/vkT} = Ce^{c/vT},$$

que se ha comprobado ser generalmente aceptable.

La mejor prueba de que esta fórmula nos da una representación más exacta que la de la simple fórmula exponencial (1) la proporcionan los metales alcalinos líquidos [18]. Ambas fórmulas dan una buena representación de la variación de la viscosidad con la temperatura para cada metal individual, proporcionando valores de las constantes exponenciales b y c. Sin embargo, en tanto que c disminuye de manera uniforme cuando el peso atómico aumenta, b muestra un comportamiento muy irregular (Fig. 3). Los valores de los factores constantes B y C también indican que la fórmula (4) es preferible.

Si consideramos los líquidos monomoleculares y empleamos la formula (4) para η_M, obtenemos:

$$\eta = 1{,}33 e^{-C/v_M T_M} \frac{\sigma_M}{\sigma} \frac{m v_M}{\sigma_M} e^{c/vT},$$

que se parece a la fórmula derivada por Born y Green [19]:

$$\eta \sim \frac{\pi^2}{315}(42\pi)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\sigma_M}{\sigma}\right)^5 \frac{m v_M}{\sigma_M} e^{-\phi(v)/kT}.$$

TEORIAS CINETICAS DEL ESTADO LIQUIDO

La estricta teoría matemática del estado líquido tiene por objeto la deducción de las propiedades de los líquidos partiendo del mecanismo molecular, en particular del potencial $\varphi(r)$ de la interacción mutua entre las moléculas y de su distribución. En el caso de los llamados fenómenos de transporte, viscosidad y conductividad térmica, una consideración esencial es la distorsión de la distribución del equilibrio, distorsión producida por el gradiente de velocidad en el caso de la viscosidad y, menos importante, por el gradiente de temperatura en el caso de la conductividad térmica. Este problema ha sido estudiado por Kirkwood, Eisenschitz y Born y Green [20]. Partiendo de las consideraciones fundamentales, Kirkwood ha simplificado la cuestión mediante la útil e ingeniosa suposición de que las fuerzas sobre una molécula en instantes diferentes son estadísticamente independientes, siempre que el intervalo de tiempo entre los instantes considerados no sea demasiado pequeño; no ha establecido, sin embargo, una relación entre viscosidad y temperatura. Eisenschitz ha modificado la teoría del movimiento browniano a fin de hacerla aplicable a una molécula simple, y encuentra, naturalmente, la dificultad sobre cuál sea la constante de fricción (o mejor, cuales sean las constantes de fricción, ya que él indica dos), una cuestión que ya había sido tratada por Kirkwood. Born y Green han desarrollado una impresionante teoría basada sobre las funciones de distribución, que no es siempre fácil de seguir, especialmente en lo que se refiere a los postulados que establecen al tratar de la viscosidad.

Todos esos investigadores llegan a la fórmula exponencial para la variación de la viscosidad con la temperatura. Los trabajos de Eisenschitz conducen a la conclusión de que no existe tal factor exponencial en la conductividad térmica, sino alguna función que varía relativamente despacio, lo que concuerda con los resultados experimentales. Ninguno de estos investigadores, sin embargo, al abordar este estudio partiendo de consideraciones fundamentales del tipo antes indicado, ha sido capaz de obtener resultados que puedan ser comprobados cuantitativamente mediante experimentación.

Eyring y sus colaboradores adoptan un punto de vista diferente en un desarrollo teórico más

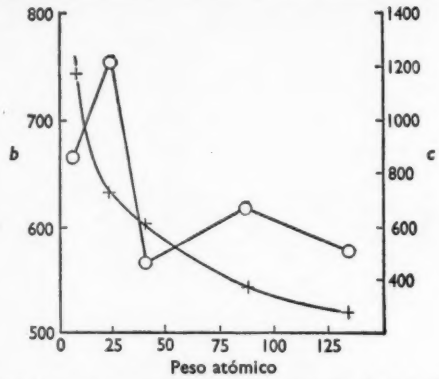


FIGURA 3 – *Las constantes* b *y* c *respecto al peso atómico para los cinco metales alcalinos* [18].

especializado [21]. Consideran el derrame viscoso como un tipo de reacción química, tal como la que tiene lugar en una reacción de gases o en una disolución diluída que, al menos a primera vista, no parecería ser así. La suposición concerniente a los «agujeros» en el líquido representa un papel esencial en este trabajo. De manera parecida, Fürth considera que el líquido contiene agujeros, fuera de los cuales existe un continuo con la tensión superficial normal; la vida de los agujeros está determinada por la evaporación en los mismos, suposición algo difícil si consideramos el tamaño de los agujeros.

VISCOSIDAD Y CONSTITUCION QUIMICA

El empleo de la fórmula exponencial (2), con las dos constantes C y c, parece ofrecer mejores posibilidades de relacionar la viscosidad con la constitución química que los métodos anteriores, en los cuales las viscosidades y las temperaturas generalmente habían de ser seleccionadas arbitrariamente para comparación. La constante c representa una energía que debería variar sistemáticamente dentro de series homólogas de compuestos orgánicos. Con referencia a la viscosidad en el punto de fusión, ya hemos indicado que para los líquidos monomoleculares:

$$\beta = \frac{\eta_M}{\alpha} = 5{,}7 \cdot 10^{-4},$$

donde $\alpha = (AT_M)^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{3}}$.

No cabe esperar que esto se cumpla para cualquier líquido, excepto los monomoleculares, ya que depende de la fórmula para una frecuencia fundamental basada sobre unos conceptos muy simples. Al mismo tiempo, parece posible que el valor de β — derivado de la viscosidad en el

punto de fusión, el peso molecular A y el volumen molecular V — pueda ser una característica importante de la molécula. Los métodos de comunicación de la cantidad de movimiento, distintos y adicionales a las vibraciones de la molécula, pueden en conjunto sólo coadyuvar a la viscosidad, de forma que β debería tener el menor valor para los líquidos monomoleculares, tal como lo confirma la experiencia.

Se ha observado que para ciertas moléculas de estructura similar y elevada simetría, el valor de β es casi el mismo [22]. Así, para CH_4, CCl_4, y $SiCl_4$ el valor de $\beta \cdot 10^{-4}$ es cerca de 20, y casi el mismo para $CHCl_3$ y $CHBr_3$. Para los halógenos líquidos es cerca de 10. Para las moléculas que se apartan mucho de una simetría central, β aumenta rápida y sistemáticamente con la asimetría — por ejemplo, en el caso de los haluros de fenilo con un peso atómico creciente de los halogénos, y en el caso de las parafinas con un número creciente de carbonos. En general, como hemos mencionado, no se dispone de valores dignos de confianza para la viscosidad en el punto de fusión. Sería interesante hacer un examen sistemático de los valores de β. Podemos mencionar que para los haluros fundidos de los metales alcalinos, que deberían comportarse mecánicamente como líquidos monomoleculares, el valor de $\beta \cdot 10^4$ es 6, si el promedio del peso atómico de los dos iones se toma como A.

Se encuentra que, por lo que a las medidas disponibles se refiere, la constante c varía sistemáticamente dentro de series homólogas. Es de desear que se lleven a cabo extensas mediciones con substancias orgánicas realmente puras. Son ejemplos del valor de c, obtenidos adaptando la fórmula (2) a las mediciones de Thorpe y Rodger, suplementadas en ciertos casos, los indicados en la Fig. 4. La regularidad es bien clara y basta para indicar las posibilidades químicas de un estudio sistemático de las viscosidades de los líquidos.

La cantidad kc/v es una energía involucrada en la transmisión viscosa del momento, derivada del supuesto de que esta energía es proporcional a $1/v$. Debye, suponiendo que las fuerzas de cohesión de Van der Waals se deben a efectos de polarización producidos por una molécula sobre otra, ha demostrado que la energía E_F por molécula, debida al campo intermolecular es:

$$E_F = \frac{2}{NW}\frac{a}{v},$$

en donde W es el peso molecular.

Parece probable que las dos energías pueden estar íntimamente relacionadas [15], lo que quiere decir que c debería estar relacionada con $a_0 = 2a/NWk$. La Fig. 5 muestra a c con relación a a_0 para una colección de líquidos orgánicos típicos empleados por Thorpe y Rodger; puede verse que, en general, existe una relación lineal tolerable entre ambas, excepto para los alcoholes, que están asociados. Aparece claro que el efecto de un aumento de temperatura será reducir la asociación en estos casos y hacer así que la viscosidad decrezca de manera anormal, lo que quiere decir que c será anormalmente grande, tal como se ha observado.

Roseveare, Powell y Eyring [21] mostraron que la energía $\Delta F^{\ddagger}$ se mantiene aproximadamente según una relación lineal con respecto a la energía de vaporización ΔE para un número de líquidos orgánicos (Fig. 6), siendo $\Delta F^{\ddagger}/RT$ el exponente en su fórmula viscosidad v. temperatura. La energía de vaporización incluye, naturalmente, un término para el trabajo externo. Ha quedado demostrado que la relación entre el calor latente interno y el factor de Van der Waals a/v es razonablemente constante [15], de manera que esto confirma la íntima relación entre el término de energía de viscosidad y la energía potencial de la molécula debida a las fuerzas intermoleculares en un líquido en equilibrio.

EFECTO DE LA PRESION SOBRE LA VISCOSIDAD

Los trabajos de Bridgman [9] han demostrado que la viscosidad de todos los líquidos, a excepción del agua a temperaturas inferiores a 30°, aumenta con la presión. Para líquidos orgánicos

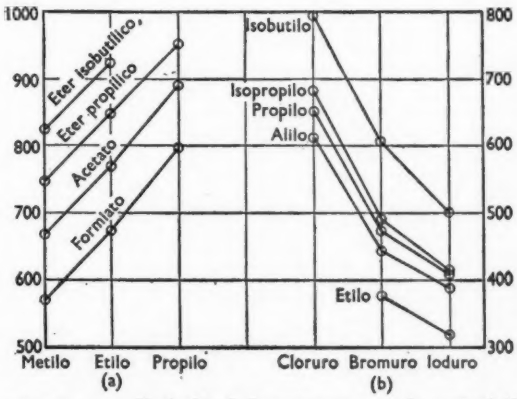


FIGURA 4 – *Variación de la constante* c *con la composición química;* (a) *para ciertos ésteres y éteres dobles;* (b) *para ciertos derivados halógenos.*

típicos, la viscosidad a 1000 atmósferas es dos o tres veces mayor que la viscosidad a presión normal, pero a las más altas presiones tal aumento es mucho más patente; la viscosidad del alcohol isobutílico a 12 000 atmósferas, por ejemplo, es 790 veces la normal. Con el mercurio, el único líquido monoatómico disponible para llevar a cabo mediciones, el efecto es pequeño, η a 20° creciendo casi linealmente desde 0,0152 hasta 0,0201 cuando la presión crece desde 1 hasta 12 000 atmósferas. Para el agua a temperaturas inferiores a 30° el comportamiento es anómalo, pero a 75° la viscosidad aumenta gradualmente con la presión hasta que a 9000 atmósferas es 2,2 veces la normal, de manera parecida un efecto anormalmente reducido.

La simple teoría nos permite estimar el aumento de la viscosidad con la presión [15]. La frecuencia de la vibración a alta presión es:

$$v = GV^{\frac{1}{3}}\kappa^{-\frac{1}{2}}$$

en donde G es una constante, V el volumen atómico y κ la compresibilidad adiabática, de lo que se deduce:

$$\frac{\eta_p}{\eta_1} = \left(\frac{V_1}{V_p}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_p}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{C}{T}\left(\frac{1}{V_p}-\frac{1}{V_1}\right)} \quad \ldots\ldots(5)$$

en donde el subíndice p denota a alta presión y el subíndice 1 a la presión de una atmósfera. No existen datos para la compresibilidad adiabática, pero, para los líquidos, la relación de las compresibilidades isotérmicas no discrepará mucho de la relación entre las adiabáticas y puede tomarse en lugar de la misma.

Para el mercurio, la fórmula (5) da que a 20°c, cuando $p = 12\,000$ atmósferas, el valor de η_p/η_1 es 1,32, que es justamente el valor experimental. Como valores típicos de los resultados con líquidos orgánicos normales podemos tomar los que se indican en la Fig. 7, en la cual el valor de η_p/η_1 está dado con relación a la presión para cuatro líquidos. Al considerar estos resultados debe tenerse en cuenta que en (5) no hay ninguna constante arbitraria para ajustar la fórmula, de manera que la concordancia hasta presiones de 2000 atmósferas es bastante buena. Por encima de esta presión, el valor experimental de η aumenta muy rápidamente, como es en particular notable en el caso del éter. Bridgman ha demostrado que $(d^2v/dT^2)_p$ cambia de signo a cierta presión, que generalmente es cerca de 3000 atmósferas. Esto lo atribuye a la abolición de los espacios intermoleculares, las altas presiones deforman intensamente a las moléculas. La fórmula falla entonces, justamente cuando las condiciones postuladas están lejos de ser cumplidas, y la discrepancia es en el sentido que cabía esperar.

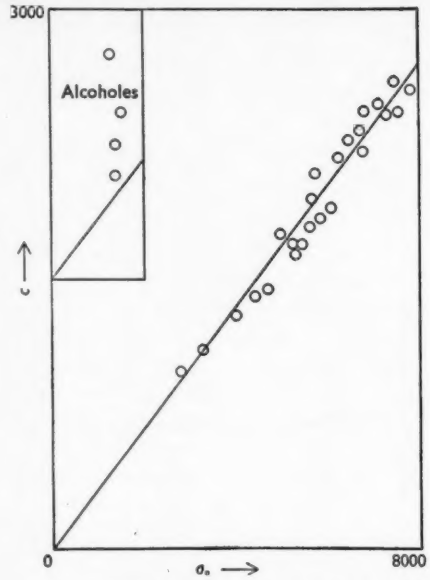


FIGURA 5 – *Constante de la energía de viscosidad* $c = E_{vis}\, v/k$ *respecto a* $E_{mol}\, v/k$, *en donde* E_{mol} *es la energía intermolecular debida a las fuerzas de Van der Waals* [15].

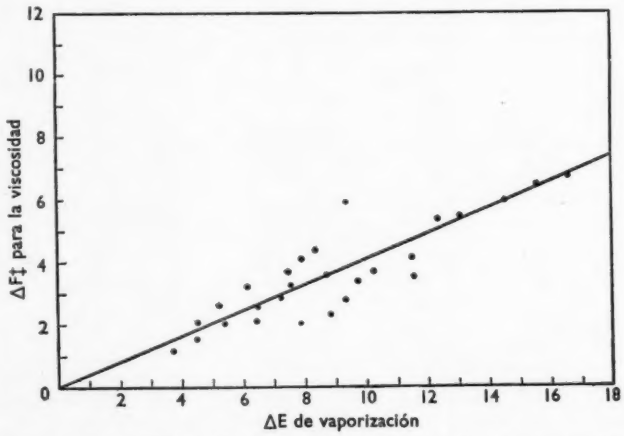


FIGURA 6 – $\Delta F^{\ddagger}$ *de Eyring, respecto a la energía de vaporización* ΔE [21].

NUEVOS EFECTOS CON LIQUIDOS POLARES

Desde hace mucho tiempo se ha creído que un

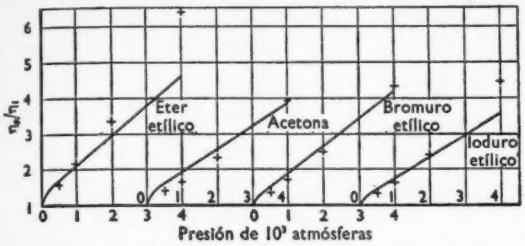


FIGURA 7 – *Viscosidad relativa η_p/η_1 respecto a la presión. Las curvas indicadas fueron calculadas partiendo de la fórmula (5). Las cruces indican los valores observados por Bridgman.*

campo eléctrico podría afectar la viscosidad de un líquido, y los intentos para medir tal influencia se remontan a 1885, cuando König, con aparatos rudimentarios, no pudo detectar ningún cambio en la viscosidad del sulfuro de carbono. Diferentes investigadores que dedicaron su atención a esta cuestión durante los cincuenta años siguientes confirmaron no haber hallado ningún efecto del campo eléctrico sobre la viscosidad de los líquidos no polares, tales como el benceno y el tetracloruro de carbono, pero observaron efectos positivos, de variable magnitud, en los líquidos polares. Diferentes observaciones con el mismo líquido proporcionaron resultados muy discordantes, tanto para la magnitud del efecto como para su variación con la intensidad del campo. En algunos casos se observaron aumentos del 100 % y a veces considerablemente mayores en la viscosidad.

El problema fué estudiado de nuevo por Andrade y Dodd [23], quienes hallaron que la viscosidad no cambiaba dentro del 1 por 100 000 en los líquidos no polares, incluso para campos de 42 kV/cm, y aun más, y que los grandes cambios de viscosidad indicados anteriormente no eran ciertos. Todos los líquidos polares conducen hasta cierto punto la electricidad, lo que produce una acumulación de iones en la vecindad de los electrodos entre los que circula el líquido. Estos iones actúan como centros alrededor de los cuales se arraciman las moléculas polares, conduciendo a un caprichoso aumento de la viscosidad, puesto que depende de la distancia entre los electrodos y otros factores. Si en lugar de un campo uniforme, se emplea un campo alternativo, el efecto disminuye al aumentar la frecuencia, hasta que es tan pequeño que no puede observarse sin adoptar especiales precauciones.

No obstante, si se adoptan métodos muy exactos para la medición del tiempo y un meticuloso control de la temperatura, existe un pequeño incremento real de la viscosidad de líquidos polares con un campo, el cual debe medirse con campos alternativos de una frecuencia en la región de 10 kc/s. Se ha establecido que:

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = fF^2$$

en donde $\Delta\eta$ es el aumento de la viscosidad debido al campo, y f es una constante que se denomina viscoeléctrica. Si medimos el campo en unidades electrostáticas, f está en la región de $2 \cdot 10^{-7}$. Lo reducido de tal efecto puede apreciarse por el hecho de que, con el mayor campo practicable, el mayor valor de $\Delta\eta/\eta$ es cerca de 0,0012.

Una explicación general del efecto puede hallarse basándose en que cualquier efecto direccional, tal como el debido al campo, tenderá a impedir la rotación ordenada de las moléculas, lo cual es una consecuencia del deslizamiento laminar. El estado actual de la teoría de la viscosidad de los líquidos no permite un cálculo exacto de este efecto.

Otro efecto nuevo [24] se refiere a la viscosidad de los líquidos sobrefundidos. Aquí el efecto ha sido establecido también para líquidos polares solamente; con el galio líquido no polar, especialmente, que se sobreenfría a 30°C sin dificultad, no pudo detectarse. La naturaleza del efecto queda clara en la Fig. 8, en la cual la curva del log η está referida a $1/T$ para el éter fenílico, cuyo punto de fusión es 26,85°C ($1/T_M = 0{,}003335$). Puede verse que la gráfica presenta dos líneas rectas, que se cortan en el punto de fusión. Esto ha quedado establecido adaptando una línea recta a los puntos superiores al punto de fusión y refiriendo entonces las desviaciones partiendo de esa línea, tal como se indica en la pequeña figura intercalada. El punto de fusión hallado, partiendo de la intersección, es 26,95°C. Este hecho quedó establecido por Hu Pak Mi para otros líquidos polares, especialmente para el salol y el mentol. Desde entonces ha sido hallado para ciertos compuestos del trifluoruro bórico por Greenwood y Martin [25].

No existe ninguna discontinuidad medible de la densidad en el punto de fusión, pero Dodd y Roberts [26] han encontrado para los compuestos polares una discontinuidad en la variación de la constante dieléctrica con la temperatura, similar a la que existe para la viscosidad. No ha sido establecida la causa del aumento de la viscosidad, pero puede ser posiblemente atribuída a la fluctuante formación de pequeños núcleos cristalinos inestables a temperaturas inferiores al punto de fusión. Un estudio cuidadoso de tal efecto podría

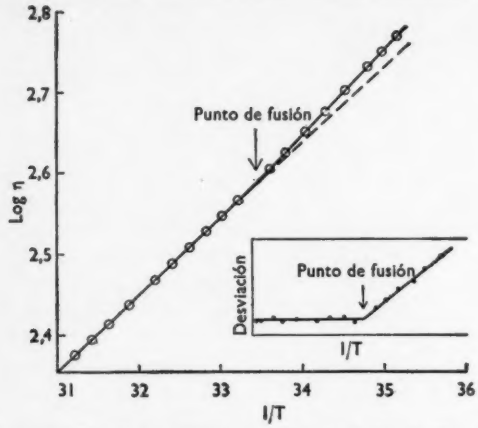


FIGURA 8 – *log η respecto a 1/T para el éter fenílico en el estado normal y de sobrefusión, mostrando una discontinuidad en el punto de fusión* [24].

ser importante para las consideraciones sobre el mecanismo de la fusión.

Tanto el efecto viscoeléctrico como el de sobrefusión muestran por vez primera que, mediante las mediciones de la viscosidad puede establecerse una diferenciación entre los líquidos polares y los no polares.

LIQUIDOS NO HOMOGENEOS

La clase de suspensiones conocidas como liofóbicas, o antagónicas de solución, consisten en líquidos que contienen partículas dispersas tan pequeñas que el movimiento browniano impide su sedimentación. Los soles rosados de oro son suspensiones liofóbicas típicas, con la propiedad característica de que la adición de una cantidad muy pequeña de electrólito conduce a una coagulación irreversible. La viscosidad de una suspensión de esferas fué desarrollada por Einstein basándose en la hidrodinámica pura, y halló que:

$$\eta = \eta_0(1 + 2{,}5\varphi)$$

en donde η_0 es la viscosidad del líquido puro y φ es el volumen total de las esferas por unidad de volumen del líquido, que, aunque parezca sorprendente, es el único factor involucrado en suspensiones diluídas de esta clase. La fórmula ha sido extendida para suspensiones más concentradas mediante la adición de un término con el cuadrado de φ. Las propiedades de tales suspensiones son, entonces, explicables según términos de la hidrodinámica clásica y su estudio no ayuda en manera alguna a explicar la naturaleza de la viscosidad de los líquidos.

La viscosidad de las suspensiones de partículas de forma de varilla ha atraído una particular atención debido a la marera en que Staudinger la utilizó para determinar el peso molecular de polímeros elevados. El problema matemático fué investigado por G. B. Jeffery, quien substituyó las esferas de Einstein por elipsoides y obtuvo la fórmula de Einstein, pero, en vez de la constante 2,5, con un coeficiente que es una función de la relación $f = a/b$, en donde a y b son respectivamente el eje mayor y el eje menor del elipsoide de rotación. Jeffery, al igual que Einstein, no tomó en consideración el movimiento browniano. Eisenschitz [27] mostró que en el caso del movimiento browniano y del no browniano intervienen diferentes expresiones incorporando el factor de forma f, pero en ambos casos sus fórmulas mostraban que la viscosidad era proporcional a la concentración. Experimentalmente se demostró que esto no era así, excepto para concentraciones pequeñas, y que cuanto más largas sean las partículas tanto más reducida es la concentración límite para que tenga validez, tal como cabía esperar. Para concentraciones más elevadas la viscosidad aumenta mucho más rápidamente que la concentración, especialmente con partículas muy largas. Staudinger supuso que la viscosidad era proporcional al peso molecular para sus soluciones diluídas de polímeros, según la fórmula:

$$\eta_r = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \mathrm{K}Mc,$$

en donde M es el peso molecular, c la concentración y K una constante característica del polímero. J. M. Burgers [28] y otros han criticado tal suposición; parece que existe una cierta proporcionalidad respecto al peso molecular, extendida sobre una zona limitada solamente, y que, de todas formas, la suposición de moléculas de forma de varilla no puede ser válida para las suspensiones en cuestión. Las moléculas largas deben estar encogidas o arrolladas. Este asunto evidentemente es muy complicado, pero las investigaciones de Staudinger lo han colocado en un primer plano.

Existen otros problemas, todavía más difíciles, al tratar de la otra clase de suspensiones, las suspensiones liofílicas o geles. Forma típica de ellos son las soluciones diluídas de gelatina o agar. Mientras que las soluciones liofóbicas se caracterizan por una viscosidad newtoniana, las liofílicas no lo son, con el esfuerzo cortante aumentando más rápidamente que la resistencia al mismo. Otra dificultad la ofrecen ciertas substancias coloidales,

de las cuales las pinturas son un ejemplo típico. Aquí la viscosidad no es solamente una función del incremento del esfuerzo, sino también de la pasada historia de la substancia. Una pintura que ha sido agitada — por ejemplo, una suspensión del 30 % de litopón en un medio líquido — corre libremente si ha sido agitada recientemente, pero adquiere progresiva inmovilidad si se la deja en reposo, aunque el estado de fácil fluidez puede restablecerse por agitación. Esto es el familiar fenómeno de la tixotropía, tal como fué llamada por Freundlich. Con tales substancias podemos estudiar las dificultades que se hallan al tener que considerar el flujo en el estado sólido. En general, los problemas que ofrece la viscosidad de las suspensiones, aparte de las muy diluídas de partículas insolubles de forma simple, son muy difíciles y muchos no han sido ni tan sólo mencionados.

CONCLUSION

El campo actual de investigación sobre la viscosidad de los líquidos se extiende desde los líquidos monomoleculares más simples, tales como el sodio líquido y el argón, en los que la suposición de moléculas esféricamente simétricas puede ser justificada, pasando por líquidos monomoleculares más complicados, tales como el galio líquido, en que indudablemente no es aplicable, hasta una vasta clase de líquidos de complejidad molecular variable en la que todos muestran una viscosidad newtoniana y sujetos a una simple ley de variación de temperatura. Entre los líquidos de una estructura molecular relativamente simple existen líquidos anormales, tales como el agua, en que una variable asociación conduce a peculiares dificultades. Las suspensiones extienden el campo de las propiedades a regiones de viscosidad no newtoniana, conduciendo las más complicadas a regiones en donde, al igual que los sólidos, las propiedades de la fluidez están determinadas no solamente por la temperatura y la presión, sino que dependen de la historia pasada de la substancia.

REFERENCIAS

[1] NEWTON, I. «Philosophiae Naturalis Principia Mathematica». Libro II. Escolio a la proposición LIII. Teorema XLI.

[2] *Idem. Ibid.* Libro II. Sec. IX. Hipótesis.

[3] STOKES, G. G. «Mathematical and Physical Papers», Vol. I, pág. 75. Cambridge University Press. 1880.

[4] POISEUILLE, J. L. M. *Mém. prés. Acad. Sci., Paris*, **9**, 433, 1846.

[5] CLERK MAXWELL, J. «Scientific Papers» II, 1; I, 377.

[6] THORPE, T. E. y RODGER, J. W. *Phil. Trans.* A., **185**, 397, 1895; **189**, 71, 1897.

[7] DUNSTAN, A. E. y THOLE, F. B. «The Viscosity of Liquids». Longmans, Londres. 1914.

[8] HATSCHEK, E. «The Viscosity of Liquids». G. Bell, Londres. 1928. (En donde pueden encontrarse referencias a trabajos previos.)

[9] BRIDGMAN, P. W. «The Physics of High Pressure». G. Bell, Londres, 1949.

[10] JOBLING, A. *Nature, Lond.*, **162**, 620, 1948; ANDRADE, E. N. DA C. y DODD, C. *Ibid.*, **163**, 101, 1949.

[11] DUFF, A. W. *Phys. Rev.*, **4**, 404, 1897.

[12] ANDRADE, E. N. DA C. *Nature, Lond.*, **125**, 309 y 582, 1930.

[13] DE GUZMAN, J. *An. Soc. esp. Fís. Quím.*, **11**, 353, 1913.

[14] Autores varios. *Nature, Lond.*, **125**, 580, 1930.

[15] ANDRADE, E. N. DA C. *Phil. Mag.*, **17**, 497 y 698, 1934.

[16] TJERKSTRA, H. H. *Proc. Int. Conf. low Temp. Phys., Oxford*, pág. 87, 1951.

[17] WILSON, A. H. «The Theory of Metals», pág. 232. Cambridge University Press. 1936.

[18] ANDRADE, E. N. DA C. y DOBBS, E. R. *Proc. roy. Soc.* A, **211**, 12, 1952.
ANDRADE, E. N. DA C. *Ibid.*, **215**, 36, 1952.

[19] BORN, M. y GREEN, H. S. «A General Kinetic Theory of Liquids». Cambridge University Press. 1949.

[20] EISENSCHITZ, R. *Nature, Lond.*, **167**, 216, 1951. (Con referencias de otros autores.)

[21] EYRING, H. *J. chem. Phys.*, **4**, 283, 1936.
EWELL, R. H. y EYRING, H. *Ibid.*, **5**, 726, 1937.
ROSEVEARE, W. E., POWELL, R. E. y EYRING, H. *J. appl. Phys.*, **12**, 669, 1941.

[22] ANDRADE, E. N. DA C. *Proc. phys. Soc. Lond.*, **52**, 748, 1940.

[23] ANDRADE, E. N. DA C. y DODD, C. *Proc. roy. Soc.* A, **187**, 296, 1946; **204**, 449, 1951.

[24] DODD, C. y HU PAK MI. *Proc. phys. Soc. Lond.* B, **62**, 454, 1949.
HU PAK MI. Ph.D. Thesis, Universidad de Londres. 1950.

[25] GREENWOOD, N. N. y MARTIN, R. L. *Proc. roy. Soc.* A, **215**, 46, 1952.

[26] DODD, C. y ROBERTS, G. N. *Proc. phys. Soc. Lond.* B, **63**, 814, 1950.

[27] EISENSCHITZ, R. *Z. phys. Chem.* A, **158**, 78, 1931; **163**, 133, 1933.
Idem. Phys. Z., **34**, 411, 1933.

[28] BURGERS, J. M. «Second Report on Viscosity and Plasticity». Capítulo III. Academia de Ciencias de Amsterdam. 1938.

El Museo Histórico Médico-farmacéutico de Amsterdam

D. A. WITTOP KONING

Amsterdam tiene la fortuna de poseer una reconstrucción auténtica de un laboratorio farmacéutico de principios del siglo XIX, provisto de los utensilios reales del laboratorio original. Este forma el núcleo del Museo Histórico Médico-farmacéutico, descrito aquí por su director, el Dr. Wittop Koning. El Museo es particularmente famoso por su notable colección de tarros farmacéuticos de loza fina de Delft, algunos de los cuales, según prueban las ilustraciones adjuntas, son de gran mérito artístico.

Con la decadencia de la alquimia en los siglos XVII y XVIII, las investigaciones químicas prácticas fueron pasando cada vez más a las manos de los farmacéuticos, que, a veces, eran también médicos. Es cierto que en Inglaterra pocos de estos investigadores farmacéuticos alcanzaron gran eminencia, aunque los nombres de George Starkey, George Wilson, John Quincy y William Lewis son bien conocidos de los historiadores de la química. La química inglesa de aquel tiempo fué impulsada principalmente por ingeniosos *amateurs*: los desocupados aristócratas Robert Boyle y Henry Cavendish, el teólogo y panfletista Joseph Priestley. Los únicos químicos británicos profesionales de la misma estatura fueron Joseph Black y John Dalton. Sin embargo, en el continente europeo el papel desempeñado por los farmacéuticos en el desenvolvimiento de la química fué muy considerable, como lo atestiguan los nombres de Glauber, Lémery, Scheele, Sertürner, Pelletier y Caventou.

Glauber (1604–70) fué el primero que describió la preparación de espíritu de sal, con sal y aceite de vitriolo; el sulfato de sodio obtenido en la misma operación es todavía conocido con el nombre de sal de Glauber. Éste intuyó la relación existente entre ácidos, bases y sales, y adivinó ideas posteriores sobre la afinidad y los lazos químicos. Lémery (1645–1715), farmacéutico de la Corte de Luis XIV de Francia, escribió un famoso libro de texto sobre química práctica, *Cours de Chimie*, que se publicó por primera vez en 1675 y apareció después en muchas ediciones en diversos idiomas. Scheele (1742–86), farmacéutico sueco, descubrió el oxígeno, el cloro, el fluoruro de hidrógeno, el glicerol y numerosos ácidos orgánicos. Sertürner (1783–1841) descubrió la morfina, aislándola del opio, y Pelletier (1788–1842) y Caventou (1785–1878) descubrieron la quinina, la estricnina, la brucina y la cinchonina, y, en 1819, inventaron la palabra clorofila.

A esta lista de farmacéuticos-químicos podrían añadirse otros muchos nombres, pero los ya mencionados bastan para probar la gran medida en que hicieron progresar la química los laboratorios farmacéuticos en el período inmediatamente anterior al nacimiento de la ciencia moderna. Es por lo tanto del mayor interés que se hayan preservado prácticamente todos los utensilios del laboratorio de un farmacéutico holandés de principios del siglo XIX, que se encuentran ahora albergados en Amsterdam, en una reconstrucción del laboratorio mismo. Constituye ésta uno de los objetos exhibidos en el Museo Histórico Médico-farmacéutico, instalado en el edificio del Gremio de los Vinateros, que es el único superviviente de las originales casas gremiales de Amsterdam.

El farmacéutico fué Anthoni d'Ailly (1766–1825), que compró a T. P. Schonk un laboratorio que había sido establecido en 1776. Pronto comenzó a producir numerosas drogas en escala fabril, y debemos la conservación de su laboratorio al hecho de que en él floreció un negocio de productos químicos y farmacéuticos que todavía existe. El nieto de d'Ailly ayudó a C. E. Daniëls, fundador del Museo, a organizar la sección farmacéutica. La reconstrucción del laboratorio en 1902 obtuvo una gran similitud copiando cuidadosamente dos acuarelas (Fig. 2) en las que J. Jelgerhuis reprodujo el laboratorio original en 1818. Son de notar el magnífico artesonado y el horno de mampostería que reflejan el ambiente de la época. Debe añadirse que la reconstrucción y arreglo del laboratorio se han hecho tan esmeradamente que el taller es algo más que una pieza de museo: si fuera necesario, podrían iniciarse en él operaciones prácticas sin llevar a cabo más preparativos.

FIGURA 1 – *Anthoni d'Ailly.*

FIGURA 2 – *Acuarela del laboratorio de d'Ailly, por J. Jelgerhuis.*

3

4

5

6

7

8

9

FIGURA 10 – *Mortero fundido por Conradus Splinter en* 1645.

La manga derecha vacía de Anthoni d'Ailly (Fig. 1) certifica el hecho de que aquel hombre fué un experimentador: el 17 de enero de 1809 perdió su brazo debido a una explosión de fulminato de plata. Sin embargo, pronto se hizo un hombre de negocios principalmente, y un libro mayor que cubre los años de 1819 y 1820 nos informa de su considerable producción y numerosos clientes; contiene también una lista de precios de sus productos y las cantidades que vendió durante los citados años. Estos datos son importantes para el estudio del costo de los productos farmacéuticos.

Después de la muerte de d'Ailly, sus dos hijos continuaron el negocio, y uno de ellos, A. J. d'Ailly (1793–1851), se hizo famoso por sus trabajos científicos. Fué, por ejemplo, el primer farmacéutico designado miembro de la Comisión para la redacción de la *Pharmacopoeia* holandesa, y ayudó a copilar la edición de 1851; todos los demás miembros de la comisión eran médicos. El yerno de Anthoni, que era también un socio de la firma, fué el primero que preparó quinina con cinchona javanesa, asegurando de este modo para Amsterdam el mercado de corteza de Java.

Entre los objetos del laboratorio, tal vez el más notable sea un gran plato de porcelana china usado para la evaporación de extractos. Este uso puede parecer extraño, pero la porcelana se somete durante su manufactura a temperaturas mucho más altas que la alfarería común, y es por tanto más apropiada para resistir al calor cuando se usa para inspisación. Las balanzas del laboratorio son de interés; una de ellas contiene cierto número de sellos que han permitido la reconstrucción de una serie de sellos anuales de los inspectores holandeses de pesos y medidas [1].

Además del laboratorio hay una farmacia (Fig. 3) con paneles Luis XVI, adquiridos para el Museo de otra farmacia demolida. Estos paneles sirven para hacer resaltar una gran colección de jarras farmacéuticas de loza azul de Delft, que es la más bella del mundo y destaca especialmente por su gran variedad de diseños y marcas de alfareros. Se da el nombre de loza de Delft a la alfarería cubierta interna y externamente con una capa de vidriado de estaño, en contraste con la antigua mayólica que tiene un vidriado de plomo transparente. No sólo se fabrica en Delft, sino también en Lambeth (Inglaterra), en Francia y en Bélgica.

Aparte de las jarras de loza azul de Delft hay en el Museo algunas muestras policromadas, que merecen especial atención porque son hoy muy escasas (Figs. 4–9). La Fig. 4 nos muestra un tarro cilíndrico con la inscripción: E HYDRAGOGUM. S.; está decorado con diversos motivos de ciervos,

FIGURA 11 – *«Papamoscas», o rótulo de farmacia.*

en vez de los clásicos pavos reales, y no lleva marca. La Fig. 5 representa un tarro cilíndrico perteneciente a una serie de tres; lleva la inscripción: E LENITIV: L: y está decorado con un ciervo reclinado entre dos áloes; no tiene marca de alfarero. La Fig. 6 nos muestra un tarro de jarabe con la inscripción: S CERAS:NIGR; está decorado con un motivo floral y una planta encima; lleva la marca de tres campanas. La Fig. 7 representa otro tarro de jarabe con la inscripción: S. RUBI JDEI; no lleva marca y está decorado con dos dibujos de mujeres desnudas y una banderola en medio de un motivo floral. La Fig. 8 nos ofrece un tercer tarro de jarabe, que corresponde a una serie de cuatro; está decorado con un motivo de consola y no lleva inscripción; está marcado con las letras «lpk», es decir, De Lampetkan. La Fig. 9 nos muestra un tarro cilíndrico con la inscripción: AXUNG: OXÏGENAT; está decorado con un ciervo saltando, y lleva la marca de tres campanas.

El Museo posee muchos morteros de boticario [2], uno de los cuales fué fundido por Segewyn Hatiseren y lleva la fecha 1531. En el Victoria and Albert Museum de Londres se guarda otro mortero del mismo fabricante, en mejor estado. Hay en el Museo de Amsterdam otro mortero fundido por Conradus Splinter en 1645 (Fig. 10); sólo hay otra muestra del mismo artífice que se conserva en el Victoria and Albert Museum. Holanda y Bélgica tienen fama por sus morteros fundidos, especialmente los fundidos en Deventer y Malinas; se hicieron no sólo para fines farmacéuticos sino también para usos domésticos, y se utilizaban con frecuencia como regalo de boda; de aquí ciertas inscripciones como la de *Liefde verwint al dinc* («El amor lo vence todo»). Los morteros se fabricaban no sólo de metal, sino también de otros materiales como el mármol, serpentina, madera y cristal. El Museo posee muestras de todas estas variedades, así como una de marfil.

Debemos mencionar también el típico «papamoscas» holandés, que servía como rótulo de farmacia. En el Museo hay varios ejemplares; uno de ellos, con un mono en el hombro, aparece reproducido en la Fig. 11.

En una sala superior del Museo hay una exposición de instrumentos médicos, libros y objetos farmacéuticos que no pertenecen directamente al laboratorio. Hay también retratos de médicos y farmacéuticos famosos. En Amsterdam, que era entonces la ciudad comercial más importante del continente europeo, no resultaba difícil reunir objetos exóticos, curiosos y extraños; los marineros traían tales cosas de las regiones más apartadas del mundo, y los farmacéuticos estaban siempre dispuestos a ensayar experimentos con nuevas plantas, drogas, venenos, etc. El comercio afectaba a los farmacéuticos en otra forma, porque los barcos que iban a las Indias Orientales y a otros países tenían que ser provistos de medicinas para el viaje y para las colonias. Han sobrevivido algunos de los cofres de medicinas hechos con tal propósito, y se conservan en el Museo tres de los que se usaban en los buques mercantes.

Hasta la invasión de los Países Bajos por Napoleón, la instrucción de los farmacéuticos se efectuaba simplemente por medio de la práctica. Los candidatos eran examinados por los gremios de farmacéuticos, o por la institución *Collegia Medica*, y no se les permitía presentarse sin un certificado escrito de experiencia práctica. Se conservan en el Museo algunos de esos certificados, así como diplomas otorgados a los candidatos aprobados. Durante su aprendizaje, los estudiantes usaban unos cofres con muestras de drogas que deberían reconocer a simple vista. El Museo posee un bello ejemplar de uno de esos cofres; contiene varios centenares de muestras de medicinas, muchas de las cuales no están ya en uso.

Los que deseaban conocer las hierbas medicinales vivas podían recurrir al *Hortus Medicus*, que regalaba muestras a los médicos, farmacéuticos, cirujanos y estudiantes. Se conservan en el Museo varias de esas muestras, así como medallas gremiales otorgadas por el Gremio de Farmacéuticos como signo de afiliación.

Finalmente, debemos recordar que Fahrenheit trabajó en Amsterdam la mayor parte de su vida, haciendo allí no sólo termómetros sino también hidrómetros. En aquel tiempo, la dificultad estribaba en establecer una escala hidrométrica fija para tales instrumentos, por lo que el Gremio de Farmacéuticos de Amsterdam recomendó a sus asociados que compraran sus hidrómetros a una sola firma. Todos los instrumentos de aquella casa estaban firmados, y uno de ellos, con la firma de Fahrenheit, constituye uno de los tesoros más preciados del Museo de Amsterdam.

BIBLIOGRAFIA

[1] ZEVENBOOM, K. M. C. y WITTOP KONING, D. A. «Nederlandse Gewichten», Leiden. 1953.

[2] WITTOP KONING, D. A. «Nederlandse Vijzels», Deventer. 1953. (Con sumario en inglés.)

La ciencia y la cronometría

ADRIEN JAQUEROD

La exacta medida del tiempo es uno de los problemas que de antiguo vienen preocupando a los científicos. En la evolución del reloj son pasos decisivos la invención del péndulo, del volante y del muelle espiral y el uso de aleaciones especiales para contrarrestar los efectos de la temperatura. Pero no basta la gran precisión así obtenida, y hoy se experimenta con cronómetros de diapasón, de cuarzo y «atómicos». Lo grave, sin embargo, es que las variaciones en la velocidad angular de la Tierra — que se creía el más exacto de los relojes — introducen irregularidades en la periodicidad de su rotación.

Los hombres de ciencia — astrónomos, físicos y matemáticos — se han interesado siempre en el problema de la medida del tiempo. Durante siglos se llevaron a cabo experimentos con instrumentos tales como el gnomon, la clepsidra, los relojes de arena, y otros. Después del siglo XVII, se extendió el uso del péndulo gravitatorio sugerido por Galileo y materializado primero por Hooke e independientemente más tarde por Huygens, y del volante regulador acoplado al muelle espiral, igualmente concebido y materializado por Huygens. Hooke [1] hizo una importante contribución a esta fase de la cronometría al descubrir la ley que dice *Ut tensio, sic vis*, o sea que la deformación es proporcional a la fuerza elástica aplicada. Si esta ley fuera rigurosamente exacta, tal como se creyó por mucho tiempo, las oscilaciones de un sistema elástico deberían ser isócronas; su período sería independiente de su amplitud.

El empleo del péndulo y del muelle espiral constituyó un gran progreso. Hasta entonces, los relojes estaban regulados, por lo común muy imperfectamente, por un mecanismo de escape de balancín o anillo que se movía alternadamente bajo la influencia de un agente motor, peso o muelle. El período del movimiento variaba considerablemente, especialmente al decrecer la tensión, y un reloj cuya variación fuera menor de un cuarto de hora por día se consideraba una maravilla. Tales variaciones se debían principalmente a que el balancín carece de un período propio, por la ausencia de un par que lo restableciera a una posición de equilibrio estable.

Es curioso notar que Galileo creyó en el isocronismo del péndulo; Huygens pronto vió que eso era falso y que el período crece con la amplitud. Trató de eliminar este inconveniente mediante su péndulo cicloidal, que estaba suspendido por un alambre o cinta flexible, en contacto por ambos lados con unas superficies metálicas cortadas con el perfil de una cicloide. Demostró matemáticamente que las oscilaciones de este péndulo debían ser isócronas: no obstante, halló sucesivas dificultades y abandonó la idea [1].

Igualmente se observó muy pronto que las oscilaciones gobernadas mediante el sistema de volante regulador y muelle espiral no son isócronas cuando se mantienen mediante un escape. La precisión de las mediciones ha aumentado con el progreso técnico, pero ya en tiempos de Huygens se observó el efecto de la temperatura sobre el muelle espiral: los relojes se retrasan al aumentar la temperatura.

Los mayores esfuerzos durante los últimos tres siglos se han encaminado hacia la eliminación de estas causas de error. Estos esfuerzos han sido tan satisfactorios que actualmente un reloj astronómico no varía, como promedio, más que 0,01 s por día, y a veces la variación es sólo de unas milésimas; hay relojes de bolsillo que varían sólo 0,1 s por día.

Han sido vanos los numerosos esfuerzos para conseguir el isocronismo del péndulo, y todavía hoy el único método para asegurar la constancia del período radica en mantener la amplitud constante. El método para mantener las oscilaciones por medio de un escape, ejerce una considerable influencia sobre el isocronismo, y el objetivo ha sido reducir este efecto a un mínimo. El reloj de Shortt, con el llamado péndulo «libre», da notables resultados en este respecto.

Por otra parte, la eliminación del efecto de la temperatura ha sido lograda con un alto grado de exactitud. Graham (1715), fué el primero en construir un péndulo compensado: el péndulo de mercurio. En él la varilla es de acero, con un depósito de mercurio cuya dilatación térmica eleva el centro de oscilación y compensa así la dilatación

de la varilla, que tiende a hacerlo descender. Más tarde, John Harrison (1726) ideó el conocido péndulo compensador de varillas, pero el progreso mayor fué realizado por C. E. Guillaume [2], quien estudió las anomalías del coeficiente de dilatación de los aceros al níquel. Estos coeficientes al ser relacionados con el valor del contenido de níquel dan una curva con un agudo mínimo para un 36% de Ni, en donde el coeficiente de dilatación es casi nulo. Este acero llamado Invar es de uso general en metrología. Un péndulo con una varilla de Invar tiene una longitud constante; la pequeña expansión residual puede compensarse mediante la expansión de la lenteja.

Desgraciadamente, los aceros al níquel son inestables; sus dimensiones varían lentamente con el tiempo, ocasionando una variación en el mecanismo del reloj; esto puede eliminarse mediante un tratamiento térmico adecuado, y, como demostró Guillaume, por la adición de manganeso en la aleación. Hoy en día, la mayoría de los relojes de precisión tienen las varillas del péndulo de Invar.

El efecto del aire ambiente sobre el período ha sido también estudiado a fondo, por ejemplo, por Stokes y Bessel. Existen diferentes efectos, uno de los cuales es un amortiguamiento que ocasiona una ligera variación del período. Pero el efecto más importante es la acción del aire en virtud del principio de Arquímedes, que produce una fuerza ascensional con una aparente disminución del peso. Finalmente el aire que es arrastrado por la lenteja aumenta el momento de inercia de esta última. Las variaciones de la presión barométrica y de la temperatura se hacen igualmente sentir por su efecto sobre la densidad del aire. Se han ideado métodos de compensación, por ejemplo, la combinación de un barómetro de mercurio con el péndulo. Este procedimiento ha sido hoy abandonado; el método moderno para la eliminación de la influencia de las variaciones de presión consiste en colocar el reloj en un espacio a presión y temperatura constantes. Todos los relojes astronómicos están encerrados así.

Desde la invención del sistema de volante regulador y muelle espiral, los fabricantes de cronómetros han prestado atención al mejoramiento de la compensación y del isocronismo de los mecanismos de medición del tiempo, ya que los defectos pronto resultaron evidentes. Estos estudios fueron estimulados por un premio de £20 000 ofrecido en 1714 por el gobierno británico a quien resolviera el problema de la determinación de la longitud en el mar, o sea la construcción de un cronómetro que prestara servicio de confianza bajo condiciones marítimas. El premio fué concedido a Harrison en 1773 por su reloj marino, en el cual representaba parte esencial el volante regulador bimetálico que compensaba el efecto de la temperatura sobre el muelle espiral.

En el siglo XX, Guillaume [3] propuso una solución completamente distinta. Un fabricante suizo de cronómetros observó un efecto térmico inesperado en un reloj con un muelle de Invar. Guillaume procedió a un estudio sistemático del fenómeno y descubrió que la curva del módulo de Young referida a la temperatura para una aleación que contenga aproximadamente el 42% de Ni pasa por un máximo y un mínimo, en vez de seguir una gráfica lineal uniforme, como en el caso del acero. En estos puntos, el efecto termoelástico es cero. Entonces halló que la adición del 12% de Cr alteraba la forma de la curva de manera que existe una porción horizontal en la región de las temperaturas ordinarias de funcionamiento, así que aquí el módulo no varía con la temperatura. Esta aleación se llama Elinvar. En la actualidad existen muchas aleaciones de esta clase: Metélinvar, Nivarox, Isoval, etc., y el empleo del mecanismo con volante bimetálico y muelle de acero ha sido prácticamente abandonado, excepto para los cronómetros marinos y relojes de altísima precisión.

El problema del isocronismo fué atacado teóricamente durante el siglo pasado. Phillips [4] hizo una contribución esencial, mostrando que la geometría de la espiral y en particular la forma de las curvas terminales deben ajustarse a leyes rígidas. La teoría de Phillips ha sido simplificada y desarrollada durante el siglo actual por Keelhoff y especialmente por Haag [5].

Todas estas teorías matemáticas parten del principio de que el material obedece la ley de Hooke. Nosotros hemos estudiado este punto experimentalmente, mediante pruebas de torsión y de flexión, y demostrado que el isocronismo no se alcanza casi nunca, incluso en un sistema libre con amplitudes reducidas; las variaciones del período son generalmente más rápidas cuanto menor sea la amplitud. Los mecanismos construídos con la mayoría de los metales y aleaciones muestran desviaciones del isocronismo, a veces considerables y con frecuencia variables con la amplitud de manera curiosa. Este comportamiento puede modificarse mediante tratamientos térmicos y mecánicos. Ciertas aleaciones de cobre, tales como el cobre-berilio, proporcionan mecanismos cuyo isocronismo es notable para amplitudes muy reducidas. Por otra parte, los vidrios

poseen un isocronismo excelente con desviaciones de un 1/30 a 1/100 de las del acero [6].

Por más que el péndulo y el volante regulador y muelle espiral habrán de continuar aplicándose para la medición usual del tiempo, es muy probable que ambos queden relegados para las mediciones de alta precisión por el reloj de diapasón, el de cristal de cuarzo y el molecular o atómico. El principio general es en cada caso el empleo de un movimiento oscilatorio para subdividir el tiempo en fracciones iguales; las dificultades a vencer son casi las mismas que en la cronometría clásica.

Un diapasón realiza vibraciones prácticamente isócronas, las cuales pueden mantenerse mediante un circuito (Fig. 1) con un triodo y dos pequeños electroimanes polarizados. La corriente sinusoidal producida por este circuito alimenta un motor síncrono y un mecanismo de relojería. Se mantiene constante la amplitud y, a fin de evitar variaciones de frecuencia a causa de las variaciones de temperatura, el diapasón es de Elinvar. El error es del orden de 10^{-4}%, o sea 0,1 s por día.

El reloj de cuarzo [7] utiliza las vibraciones elásticas de una varilla, anillo o lámina de cuarzo, mantenidas mediante un circuito eléctrico oscilante, gracias a las propiedades piezoeléctricas [8] del cuarzo.

La Fig. 2 es el bosquejo de un cristal de cuarzo con tres ejes de referencia rectangulares. OZ es el eje óptico o cristalográfico, OX el eje eléctrico. Tracemos dentro del cristal un paralelepípedo rectangular.

Consideremos tal paralelepípedo paralelo a los tres ejes. Una presión ejercida a lo largo de OX o OY produce dos cargas eléctricas de signos opuestos en las caras perpendiculares a OX, proporcionales a la presión. Una fuerza de tracción a lo largo de OY produce cargas opuestas. Este es el efecto piezoeléctrico directo. El efecto inverso, adivinado por Lippmann en 1881, es la producción de una expansión o una contracción a lo largo de OX o OY, pero no a lo largo de OZ, mediante un campo eléctrico que actúa según la dirección OX.

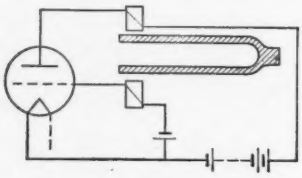


FIGURA 1

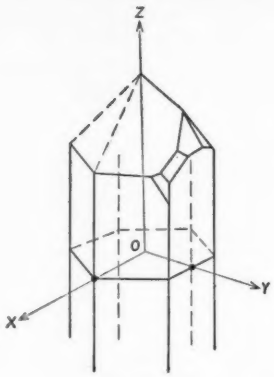


FIGURA 2

Si el cristal de cuarzo se coloca en un campo oscilatorio, por ejemplo uno sinusoidal paralelo a OX, se producirán vibraciones forzadas, que alcanzarán una amplitud máxima cuando la frecuencia de las oscilaciones del campo sea exactamente igual a la frecuencia natural de las vibraciones elásticas del cristal. El cristal impone así su frecuencia natural sobre el circuito.

La Fig. 3 muestra la disposición más simple para mantener esas oscilaciones, de una manera adaptable para gobernar un cronómetro. La frecuencia de la vibración, que depende del tamaño del cristal, es del orden de 100 kc/s — demasiado grande para emplearla directamente. Un divisor electrónico de frecuencia la reduce sucesivamente a 1/2, 1/5 o 1/10 de su valor, y finalmente a una frecuencia de 1000 o 100 c/s, conveniente para operar un motor síncrono, que gira con la regularidad de las vibraciones del control de cuarzo y puede mover las agujas de un mecanismo de relojería apropiado.

Esta regularidad depende de dos factores: isocronismo de las vibraciones del cuarzo y variaciones de temperatura. Como el cristal de cuarzo es parte de un condensador que a su vez forma parte de un circuito oscilatorio eléctrico sobre el cual impone su frecuencia natural, la amplitud de las vibraciones será una función de la potencia aplicada. Si tomamos esta potencia como abcisa y la frecuencia como ordenada, se obtiene una curva parecida a la del cobre-berilio. Como es difícil operar con una potencia tan reducida que las oscilaciones queden estrictamente isócronas, existe una cierta desviación del isocronismo, que se contrarresta procurando mantener constante la potencia aplicada.

Al tratar con los efectos debidos a las variaciones de temperatura nos enfrentamos con un

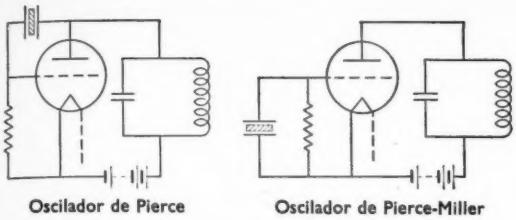


FIGURA 3

problema complejo. Si el cristal tiene la forma laminar y vibra longitudinalmente según el eje OY, se obtiene un coeficiente termoelástico fuertemente negativo. Este coeficiente puede convertirse en positivo cambiando la dirección del corte y las vibraciones tienen entonces una forma compleja. Se busca pues una tal orientación del corte que la curva frecuencia/temperatura muestre ya un máximo (dn/dT cero) o un punto de inflexión. La Fig. 4 muestra dos cortes empleados, y la Fig. 5, sus características de frecuencia/temperatura. El corte GT, muy empleado para los relojes de cuarzo de gran precisión, no se indica en la Fig. 4; no obstante, la Fig. 5 muestra que, en este corte, el efecto de la temperatura sobre la frecuencia es prácticamente nulo entre 0° y 100°C [9]. El anillo de cuarzo es excelente, pero requiere una manipulación cuidadosa, especialmente para montarlo. De todas maneras, el cristal debe hallarse siempre en un ambiente cuya temperatura se mantenga termostáticamente constante, dentro de unas pocas milésimas de grado, lo que es un problema algo complicado.

¿ Cuál es la exactitud de los mejores relojes de cuarzo? Como comparación recordemos que los buenos relojes astronómicos de péndulo, especialmente aquellos con péndulos de Shortt, muestran una variación de unas milésimas de segundo por día, que es una desviación de 2 a $3 \cdot 10^{-8}$. El error

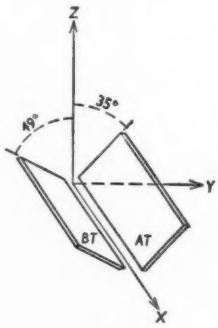


FIGURA 4

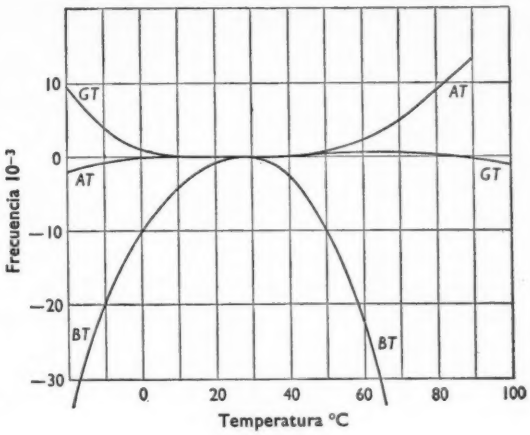


FIGURA 5

de un reloj de cuarzo no es mayor que 10^{-9}, o sea 0,0001 s por día, que representa una décima de la de un buen reloj astronómico. Es obvio que ya no puede establecerse una comparación con el tiempo sideral. Por una parte, existe una incertidumbre en la determinación de este tiempo de 0,01–0,02 s, y por otra, como veremos luego, el día sideral no es una magnitud absolutamente constante. La exactitud de diferentes relojes puede determinarse solamente mediante intercomparación. Los principales observatorios poseen un buen número de ellos (18 en Greenwich, gobernados por anillos de cuarzo).

El inconveniente principal de los relojes de cuarzo es la «deriva» que ha sido observada durante los primeros años de su empleo, que generalmente consiste en una ligera aceleración que tiende de manera asintótica hacia un valor constante. Este envejecimiento proviene de diferentes causas, poco conocidas todavía: la evaporación de los electrodos depositados sobre el cristal por sublimación, la adsorción de gases y los cambios de la estructura del cuarzo mismo.

Además, el mecanismo electrónico de tales relojes está sujeto a enojosas averías, debido a la multiplicidad de válvulas, condensadores, etc. Cuando el sistema vuelve a ponerse en funcionamiento después de una revisión, sólo muy despacio recobra su marcha inicial. Se depositan grandes esperanzas en el reloj molecular o atómico. Este está gobernado por una oscilación realmente constante, completamente independiente de las condiciones externas. Se puede asumir que las vibraciones internas de cualquier molécula, o átomo, satisfacen absolutamente esta condición. La molécula de amoníaco (NH_3), por ejemplo,

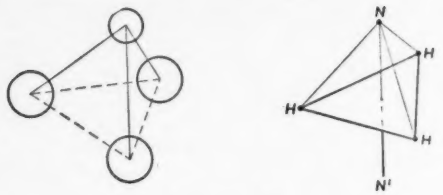


FIGURA 6

tiene la estructura indicada en la Fig. 6: una pirámide sobre una base triangular equilátera, con el átomo de nitrógeno en la cúspide. Este átomo puede vibrar entre dos posiciones N y N', emitiendo una radiación electromagnética de una frecuencia de 23 870 Mc/s, con una longitud de onda de 1,2658 cm, muy dentro del infrarrojo. La molécula puede ponerse en vibración por una radiación de igual longitud de onda, que es, en consecuencia, absorbida. La curva de resonancia tiene un máximo muy agudo. Un largo tubo (10 m), que sirve de guía a una onda de frecuencia adecuada, lleno de amoníaco gaseoso, transmitirá la radiación sin o con atenuación, según que la frecuencia de esta radiación sea exactamente igual o ligeramente inferior a 23 870 Mc/s.

En el momento de la resonancia, habrá una señal definida procedente de este tubo, que puede adaptarse para gobernar un cronómetro, tal como el reloj de cuarzo ordinario. Este es el principio del reloj atómico construído por H. Lyons en el *National Bureau of Standards* de Wáshington [10]. Desgraciadamente, hasta ahora sólo ha funcionado intermitentemente, debiéndose la principal dificultad a las variaciones en la muy baja presión del amoníaco en el tubo, debidas a causas distintas, especialmente a la adsorción. Sin embargo, hay razones para suponer que será posible vencer esta dificultad, particularmente con el empleo de un isótopo de un elemento pesado — el cesio, por ejemplo — y que se podrán construir cronómetros con una precisión equivalente a varias potencias de diez de la correspondiente a la obtenida antes por otros métodos.

Hasta la actualidad, el día solar medio se ha considerado la unidad de tiempo, que depende esencialmente de la velocidad angular de rotación de la Tierra, tomando en consideración su traslación alrededor del Sol. Puede hallarse información exacta sobre la determinación de la duración de una hora en el artículo de Sir Harold Spencer Jones [11], al fin del cual dice «Ha llegado una nueva era en la medición del tiempo y los relojes producidos por el hombre hacen posible que acusemos a la Tierra de irregularidades en el mantenimiento del tiempo».

Hace mucho tiempo, los hombres de ciencia sospecharon primero, y luego calcularon y probaron, que la fricción de las mareas entre los océanos y la corteza terrestre debía gradualmente reducir la velocidad angular de la tierra. El efecto es extremadamente pequeño — 0,001–0,002 s por día en un siglo — y no existe una esperanza inmediata de poderlo demostrar experimentalmente. Sin embargo, los experimentos han revelado otra cosa que no se había predicho, aunque fué considerada por Newton, y que los astrónomos y los geofísicos ahora estudian con gran interés: las variaciones de la velocidad angular de la tierra respecto a su valor medio, que es prácticamente constante. Aparte del efecto de las mareas, el momento de rotación de la Tierra, $I\omega$ (I = momento de inercia terrestre), es constante. Si por una razón cualquiera I varía, debería asimismo variar ω. I depende de la masa total de la Tierra y de su distribución alrededor del eje de rotación. Así cualquier desplazamiento de una masa en la Tierra producirá en general un cambio de la velocidad angular. Si las masas que se desplazan son considerables (por ejemplo, el aire, o el agua hacia el ecuador por fusión del casquete polar, las proyecciones de lava, la elevación de los continentes, etc.) las variaciones de la duración del día pueden ser entonces apreciables. Si esto ocurre, existirá una discrepancia entre el tiempo sideral y el del reloj; éstos parecerían adelantarse o retrasarse.

Desde hace mucho tiempo, los astrónomos han observado irregularidades en el movimiento de la Luna (que es igualmente un reloj) para las cuales no existe una explicación teórica. Irregularidades parecidas y paralelas han sido observadas en los movimientos de los planetas. Cabe sólo una explicación: la culpa es de la Tierra.

En 1937, Stoyko [12] publicó los datos sobre la marcha de una serie de relojes astronómicos de los observatorios de París, Wáshington y Charlottenburgo con paralelas variaciones entre ellos. La Fig. 7 muestra los resultados correspondientes al período 1 . 1 . 1935 – 30 . 4 . 1937; las desviaciones mensuales medias, en milésimas de segundo por día se toman como ordenadas y los tiempos de observación como abscisas. Una milésima de segundo por día es muy poco, pero durante un mes representa 0,03 s, una cantidad perceptible. La gráfica muestra que existe una periodicidad anual para tales variaciones.

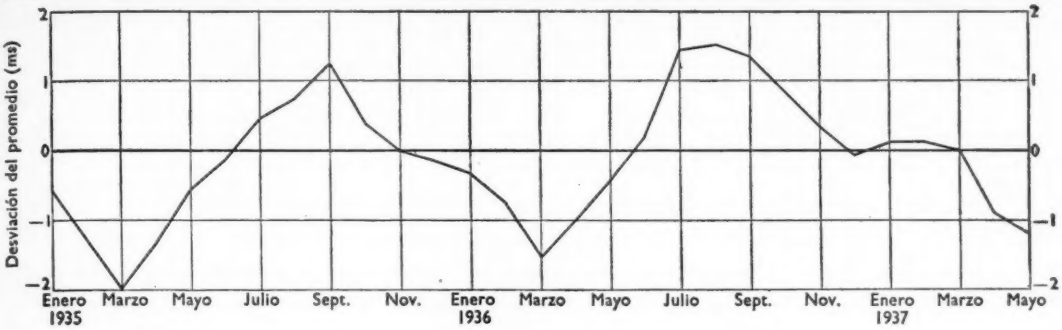


FIGURA 7

Estas variaciones de la velocidad angular son muy perceptibles con los relojes de cuarzo, cuya exactitud es al menos diez veces mayor que la de los relojes astronómicos ordinarios; y pronto habrá varios centenares de estos relojes distribuídos sobre ambos hemisferios. Se sabe ya que existe una periodicidad anual en las fluctuaciones terrestres, junto con otra semianual, y que existen igualmente manifestaciones fortuitas que a veces aparecen súbitamente. Un estudio a fondo de estos interesantes hechos, que requerirá una colaboración internacional, sin duda habrá de conducir a un conocimiento más exacto de varios fenómenos geológicos y geofísicos interesantes. Es lógico pues esperar importantes, quizá sensacionales, descubrimientos que compensarán el haber tenido que abandonar a la Tierra como base de medida del tiempo.

REFERENCIAS

La bibliografía sobre los temas tratados es muy extensa y sólo damos algunas referencias, las más adecuadas. En varios de los libros citados se encontrará una amplia bibliografía.

[1] DEFOSSEZ, L. «Les Savants du XVII Siècle et la Mesure du Temps». Lausana. 1946.

[2] GUILLAUME, C. E. *Proc. phys. Soc. Lond.*, **32**, 374, 1928.

[3] *Idem.* «La Compensation des Horloges et des Montres». París. 1920.

[4] PHILLIPS, E. «Mémoire sur le Spiral Réglant des Chronomètres et des Montres». Dunod, París. 1861.

[5] MESNAGE, P. *Ann. franç. Chronom.*, (2ª ser.) **7**, 142, 1953.

[6] JAQUEROD, A. *Ibid.*, **6**, 297, 1952.

[7] MARRISON, W. A. «The Evolution of the Quartz Crystal Clock». Bell Telephone Monograph, B, 1593, 1948.
Idem. Horol. J., Lond., **90**, 274, 342, 402, 460, 529, 588, 1948.

[8] CURIE, P. «Œuvres de P. Curie». Gauthiers-Villars, París. 1908.

[9] MASON, W. P. «Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics». Van Nostrand, Nueva York. 1950.

[10] National Bureau of Standards. Varias publicaciones.

[11] SPENCER JONES, Sir HAROLD. *Endeavour*, **4**, 123, 1945.

[12] STOYKO, N. *C.R. Acad. Sci., París*, **205**, 79, 1937. *Idem. Bull. astr., París*, **15**, 229, 1950.

Algunas investigaciones técnicas en la *National Gallery* de Londres

F. I. G. RAWLINS y A. E. A. WERNER

La restauración y conservación de pinturas hoy requiere no pocos conocimientos técnicos y científicos. La superficie pintada de todo cuadro es una estructura formada por distintas substancias — pinturas y barnices — cuyo comportamiento físico-químico debe conocerse. Para ello, los laboratorios de conservación disponen de variadas técnicas ópticas, microanalíticas y cromatográficas que facilitan los datos previos necesarios para limpieza de los cuadros, y permiten un mejor conocimiento de las técnicas empleadas por los antiguos maestros. En este artículo se describen algunos métodos empleados en la *National Gallery* de Londres. Los autores desean señalar la sobresaliente intervención en los trabajos descritos de Miss R. J. Plesters, Mr. J. S. Mills y Mr. I. Graham. Las investigaciones químicas han podido realizarse merced a la generosidad de la *Nuffield Foundation.*

MICRO-SECCIONES DE MUESTRAS DE PINTURA

Aunque las técnicas de la pintura pueden haber variado a través de las épocas — los métodos modernos son generalmente más sencillos — hay, en general, un principio fundamental a todos: el hecho de que una pintura es un objeto estratificado.

Esta estructura en forma de capas es esencialmente cuádruple, y comprende el soporte, la base (o gesso), las capas de pintura propiamente dichas, y la capa protectora.

Como el conocimiento de la estructura estratificada de una pintura es frecuentemente de interés para el restaurador y también puede suministrar valiosa información sobre los métodos usados por los antiguos maestros para construir sus cuadros, se ha desarrollado un método para montar pequeños fragmentos de pintura para un estudio microscópico del corte transversal de las capas. La técnica es similar a la empleada en la preparación de cortes transversales de metales o minerales.

El fragmento de pintura se monta en un engaste conveniente, esmerilado con papeles de creciente grado de finura y un pulido final con una rueda pulidora. La cuestión principal es la elección de un engaste conveniente. El material que ofrece las mejores posibilidades como medio de engaste es la resina poli-éster, conocida bajo el nombre comercial de «Marco Resin 26C», que ya ha encontrado considerable uso para el montaje de ejemplares relativamente grandes [3]. Otras resinas poli-éster con propiedades similares se hallan también a la venta bajo los nombres comerciales de «Ceemar Resin» y «Beetle Resin 4116». Las ventajas demostradas por éstas como medios de engaste son las siguientes: 1°, cuajan al frío, eliminando así el riesgo teórico de dañar el fragmento de pintura por el calor; 2°, el prepolímero es un líquido móvil que penetra fácilmente en el fragmento y también permite a las burbujas de aire dispersarse sin dificultad; 3°, son transparentes y tienen un índice de refracción (*c.* 1,5) aproximado al del bálsamo del Canadá; 4°, una vez cuajados no sufren la acción de los ácidos, álcalis y solventes orgánicos, excepto en largas exposiciones. Además, como no es necesario hacer presión durante el cuajado, el montaje puede llevarse a cabo en un molde flexible de politeno, del que se puede expeler fácilmente el bloque sólido de resina mediante presión en los costados.

El exámen óptico de la sección transversal revela la disposición de las capas, y su aspecto indica a menudo el tipo de pigmento presente. Normalmente se confirma por medio de un análisis químico de un fragmento no engastado de la misma superficie del cuadro, usando los modernos reactivos orgánicos para metales y la prueba de Feigl. Sin embargo, en circunstancias favorables es posible llevar a cabo un exámen microquímico sobre el mismo corte transversal. De este modo, la presencia de plomo blanco en una capa de pintura puede fácilmente quedar demostrada mediante la formación de un color amarillo claro cuando el corte transversal es tratado con una gota de ácido clorhídrico diluído, seguido por una gota de solución de yoduro potásico. Similarmente, la presencia de pigmentos de hierro se manifiesta mediante la prueba del azul Prusia.

Los reactivos químicos no penetran el fragmento; si es suficientemente grueso puede ser pulido nuevamente para exponer una nueva superficie, sobre la cual pueden realizarse otras reacciones químicas. Este progreso tiene gran valor para la identificación de pigmentos presentes en capas individuales de pintura, ya que en la mayoría de los casos no es posible obtener muestras de las distintas capas de pintura para su estudio.

Como se conoce con cierta precisión la fecha de los descubrimientos de los pigmentos usados por los artistas, en ciertas circunstancias podemos determinar la fecha más temprana en la cual un cuadro pudiera haber sido pintado. Recientemente se han producido dos casos de anacronismos pigmentarios durante una revisión de cuadros en la *National Gallery*. Al tomar muestras para análisis tiene que tenerse naturalmente cuidado de que la superficie de la que se toma la muestra sea pintura original y no una superficie repintada posteriormente. Las muestras de pintura original azul y verde de un cuadro atribuído a la escuela holandesa del siglo XVII demostraron contener azul Prusia y óxido de cromo opaco respectivamente. El azul Prusia fué usado por vez primera en Holanda en la segunda mitad del siglo XVIII y el óxido de cromo no fué de uso común como color de artista hasta alrededor de la mitad del siglo XIX. El segundo ejemplo concierne a un cuadro atribuído a Murillo: se encontró que una muestra de pintura original azul contenía azul cobalto, pigmento descubierto en 1804 por el químico francés Thenard.

Las Figs. 1–6 son fotomicrografías de secciones transversales que ilustran las variadas apariencias observadas en la estructura de cuadros de diferentes períodos de determinados artistas. En la Fig. 1 las capas 1–4 representan la pintura original que data de 1530–5; la base es yeso, y la capa roja consiste de un pigmento de óxido de hierro sobre el cual se hallan superpuestas capas de color que contienen azul azurita y verde malaquita. Las capas subsiguientes consisten de oscuras pinturas al aceite y barniz, que fueron aplicadas alrededor de 1740. La aguda división entre el original y la sobrepintura aparece claramente marcada; el cuadro ha sido ahora restaurado a su condición original mediante la eliminación de la sobrepintura del siglo XVIII. La Fig. 2 es típica de la técnica de los primitivos flamencos, y contiene capas compactas, relativamente finas y regulares. La Fig. 3 es de interés pues muestra cómo las pérdidas de pintura original han sido cubiertas por posteriores aplicaciones de pintura. La capa de azul claro 4 consiste de azurita en un puro medio de aceite; representa la pintura original de Holbein. En cierta época se debieron desprender escamas de pintura, descubriendo la pintura blanca inferior (capa 3) que fué cubierta con nueva pintura. Así la capa 5 (que es más verde de lo que aparece en la reproducción) consiste de una mezcla de azurita y plomo blanco en un medio oleoresinoso, la cual se tornaría en un verde oliva impuro, a medida que el medio se tornaba amarillo, y probablemente explica por qué aplicaron una pintura con azul Prusia (capa 6) en una época posterior. La Fig. 4 es característica de la técnica empleada por Rembrandt en su último período, siendo similar en sus caracteres generales a otros cuadros últimos de este artista. La pintura, rica en aceite, está aplicada en capas relativamente gruesas. La base mostrada en la Fig. 5 tiene la tosca estructura cristalina típica de las usadas por muchos pintores venecianos.

CROMATOGRAFIA DE LAS RESINAS NATURALES

El exámen químico de los vehículos de pintura y barnices, y en particular la detección de resinas naturales, presenta un problema más difícil que la identificación de pigmentos, para los cuales existen pruebas precisas y sensibles.

Las resinas naturales, propiamente así llamadas, son substancias hidrófugas similares en naturaleza a los terpenos, y deben ser distinguidas de las gomas, que consisten principalmente de polisacáridos solubles en agua. No obstante, también hay substancias intermedias tales como la asafétida, la mirra, y el incienso, que consisten de una mezcla de substancias pertenecientes a estas dos clases y que reciben el nombre de resinas oleogomosas. Las resinas naturales mismas se subdividen arbitrariamente en las resinas sólidas, barnices típicas que incluyen el damar, la almáciga, el colofonio y las gomas copales, y las resinas oleosas o bálsamos, tales como la trementina, la copaiba y el elemí. Los últimos contienen una más alta proporción de aceite esencial y son de viscosidad semejante al járabe, o semi-sólidos, a temperaturas ordinarias. La diferencia entre resinas y bálsamos es una de grado solamente; la evaporación del exceso de aceite esencial en un bálsamo dejará una resina sólida. Así, por ejemplo, la trementina oleo-resinosa de las coníferas produce colofonio cuando se ha destilado el aceite esencial.

A pesar de que las resinas naturales han sido

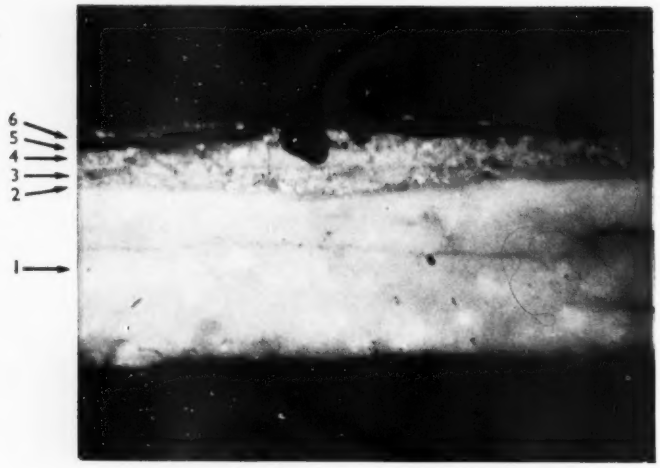


FIGURA 1 – *Fragmento de pintura verde descolorida de un panel de la Catedral de Chichester. Las capas 1–4 representan la pintura original. Encima de ellas se encuentran las capas de pinturas al aceite y barnices posteriores.* (× 95)

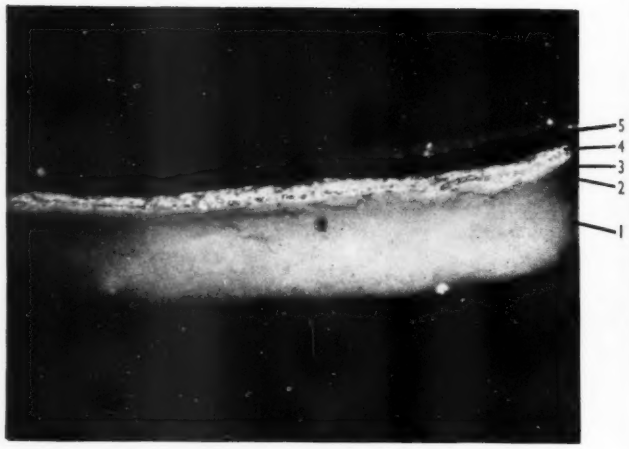


FIGURA 2 – *Fragmento de pintura en el revés de un cuadro por Gerard David* (1450 *o* 1460?–1523). *La capa 5 es pintura gris sucia que cubre el cuadro. La pintura rojiza de las capas 2–4 consiste de pigmentos de óxido de hierro de diferentes matices, mezclados con plomo blanco.* (× 95)

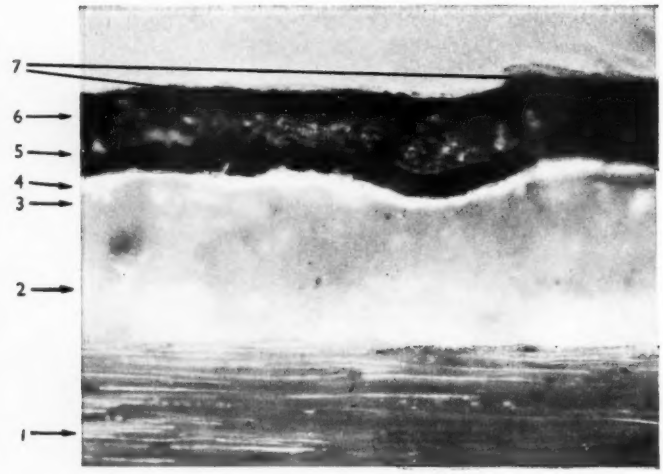


FIGURA 3 – *Fragmento de pintura azul tomada del fondo de un cuadro de Holbein* (1497?–1543). *El corte transversal muestra el sistema completo de capas, desde la madera del soporte (capa 1) hasta el barniz (capa 7).* (× 95)

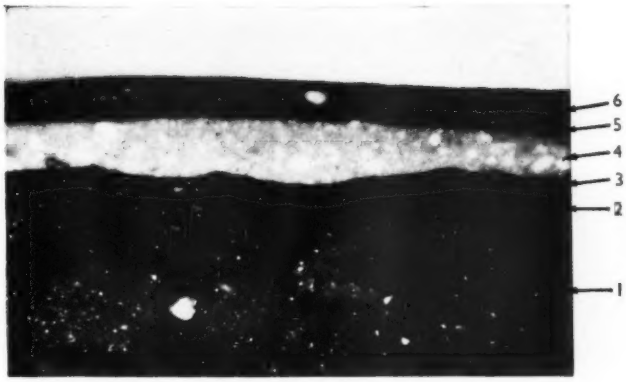


FIGURA 4 – *Fragmento de pintura de un área de sombra en una mano de uno de los retratos posteriores por Rembrandt* (1606–69). *Nótese el uso de una base oscura (capa 1) para preparar el soporte sobre el lienzo, así como la basta molienda del plomo blanco de la capa 4.* (× 95)

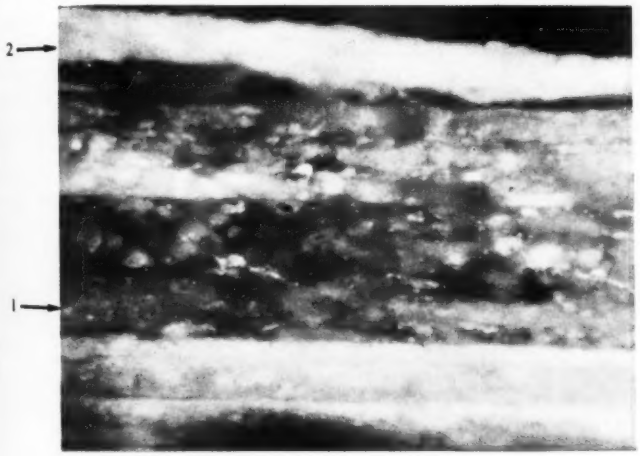


FIGURA 5 – *Fragmento del «gesso» de un cuadro de Giovanni Bellini* (1430?–1516). *El espeso «gesso» se ha formado superponiendo una serie de capas distintas. El color pardo oscuro se debe a la presencia de una proporción excesivamente elevada de cola.* (× 95)

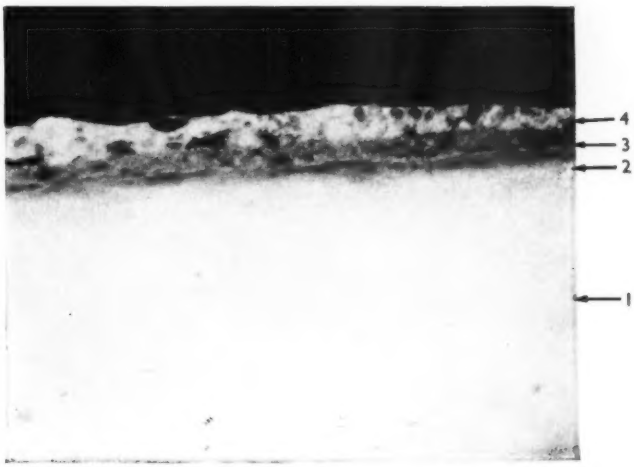


FIGURA 6 – *Fragmento de pintura verde parduzca que representa ramaje en un cuadro de Pollaiuolo* (1429–98). *Nótese en la capa 4 las grandes partículas cristalinas transparentes de color verde oscuro (verdigris) embebidas en una matriz de plomo blanco coloreado con resinato de cobre, cuya superficie se ha empardecido.* (× 95)

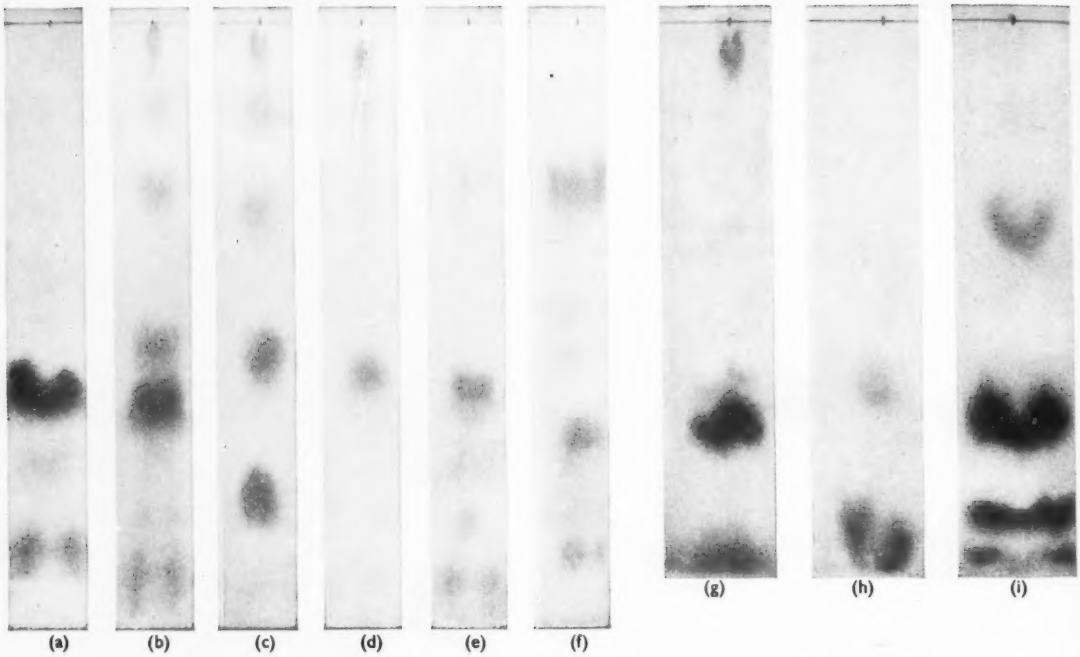


FIGURA 7 – *Cromatogramas de partición de fase invertida, sobre papel de filtro, de varias resinas naturales. Se coloca 0,1 mg de la resina en un solvente volátil en lo alto de una franja de papel impregnado con la fase estacionaria (kerosén inodoro). La fase móvil utilizada para la elución consiste de iso-propanol (65%) y agua (35%).*

(a) *Colofonio; consiste principalmente de ácido abiético, que causa el punto azul principal.*

(b) *Almáciga; de* Pistacia lentiscus.

(c) *Damar; de varias especies de* Hopea*; Los cinco puntos visibles son (de arriba a abajo): β-reseno, monoketonas triterpénicas, alcoholes monohídricos, keto-alcoholes, y una mezcla de dioles y un keto-ácido.*

(d) *Copal del Congo; resina fósil que parece originarse de* Copaifera demeusei. *Sólo la porción soluble en el cloroformo de la resina ha sido usada para preparar este cromatograma.*

(e) *Copaiba; bálsamo de* Copaifera langsdorfii *y especies similares.*

(f) *Elemí de Manila; de* Canarium luzonicum. *La zona superior se debe a una mezcla de α- y β-amirina.*

(g) *Bálsamo del Canadá; de* Abies balsamea. *El principal punto azul se debe probablemente al ácido abiético. (La trementina de Estrasburgo derivada de* Abies pectinata *produce un cromatograma idéntico.)*

(h) *Sandaraca; de* Tetraclinus articulata.

(i) *Trementina de Venecia; de* Larix decidua. *De nuevo el punto azul principal parece deberse al ácido abiético.*

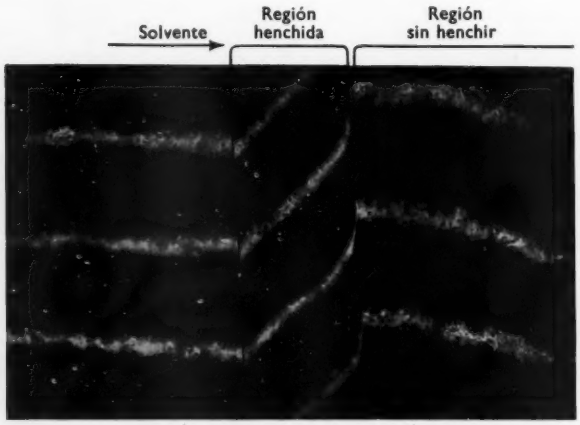


FIGURA 8 – *Henchimiento del barniz al aceite en xileno.*

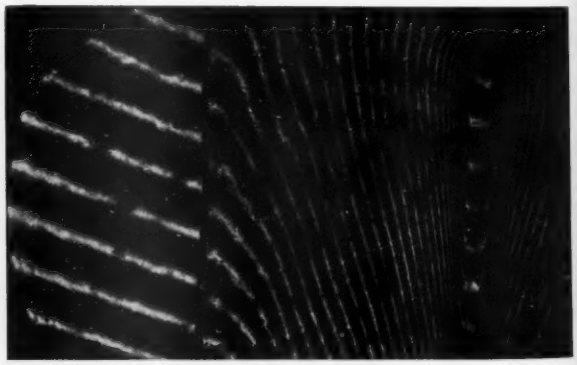


FIGURA 9 – *Henchimiento del barniz al aceite en acetona.*

objeto de extensas investigaciones químicas durante unos 150 años, los primeros resultados logrados, que son revisados en forma muy completa por Tschirch y Stock [4] producen una impresión de intimidante complejidad y ciertas dudas acerca de la homogeneidad de muchos de los compuestos descritos. Esto se debe mayormente al hecho de que los métodos entonces disponibles para el aislamiento y purificación de la mayoría de los componentes de la resina no eran adecuados. Los primeros trabajos se dedicaron principalmente a los componentes ácidos y, a pesar de que hace 50 años se aislaron partiendo del elemí los dos alcoholes terpénicos cristalinos: α- y β-amirina [5], se ha realizado relativamente muy poco trabajo sobre el análisis de las fracciones neutrales de las resinas naturales. Ha habido una tendencia a agruparlas bajo el vago nombre de resenas α y β. Nuestro presente trabajo sobre la química del damar y la almáciga sugiere que, en estas resinas y sin duda también en otras, la distinción entre la resena α soluble en el alcohol y la resena β insoluble en el alcohol tiene una base firme. Sin embargo, se ha encontrado que la fracción de la resena α es una mezcla compleja de alcoholes triterpénicos, ketonas, ketoles y substancias semejantes, mientras que la fracción de la resena β consiste en una mezcla de materiales poliméricos de bajo contenido de oxígeno, con una gama muy amplia de pesos moleculares.

El principal estímulo para aplicar los métodos cromatográficos de inversión de fase en papel para el exámen de los componentes de las resinas naturales se encuentra en la necesidad de establecer un método seguro para identificar dichas substancias cuando se encuentran en los vehículos de las pinturas. Se descubre que las resinas naturales frescas podrán distinguirse cromatográficamente usando un sistema de inversión de fase especialmente preparado para este propósito [6]. De todos modos, el problema primitivo quedaba todavía mayormente sin resolver, ya que se descubre que, aún después de muy pocos años, las resinas naturales presentes en películas finas son completamente oxidizadas y no producen cromatogramas distinguibles por medio de este sistema. En cambio muestran una sola mancha de alto valor R_f correspondiente a los productos de oxidación polar. Por lo menos tal mancha indica la presencia de una resina natural en un vehículo de pintura. Así, el problema ahora es el del desarrollo de un método conveniente para analizar estos productos de oxidación.

Como en otros campos, la cromatografía en papel será más útil como un método conveniente para seguir el curso del aislamiento de los componentes di- y tri-terpénicos de las resinas y otras fuentes naturales. Además este método facilita una cierta cantidad de datos acerca de la naturaleza de los componentes mismos, puesto que sus posiciones sobre el cromatograma dependen principalmente del número y naturaleza de los grupos funcionales presentes. En un sistema de inversión de fase, cuanto más polar es el componente, más lejos se traslada del punto de orígen.

En la Fig. 7 reproducimos cromatogramas de resinas seleccionadas. En ellos, la posición de los componentes de la resina han sido localizados usando la reacción de Halphen-Hicks [7]; el cromatograma está rociado con una solución de fenol en CCl_4, y luego suspendido en vapor de bromo durante un corto tiempo.

FENOMENOS DE DIFUSION EN PELICULAS

Uno de los problemas de la conservación concierne la acción de los solventes sobre el barniz y la pintura. Antes de que se pueda limpiar un cuadro hay que decidir qué solventes se deben aplicar, y en qué grado de potencia; en ausencia de todo conocimiento básico, la solución se tiene que fundamentar sobre la costumbre, la experiencia y el experimento. La naturaleza del problema es compleja, los factores son muchos y la respuesta completa está aún lejos. De las muchas facetas que deben estudiarse hemos elegido tres para el trabajo preliminar: el proceso de difusión de los solventes en el barniz, el poder solvente de los líquidos mixtos, y las propiedades mecánicas de los barnices henchidos.

El mecanismo de la hinchazón tiene particular interés ya que mientras los barnices al alcohol compuestos totalmente de resinas solubles son fácilmente eliminados, los casos realmente difíciles son siempre aquellos en los que está la resina mezclada con un aceite secante. Tal barniz puede ser casi enteramente insoluble en líquidos orgánicos, se henchirá fácilmente y se hará hasta cierto punto más suave, permitiendo de este modo su eliminación por suave acción mecánica.

La difusión de los solventes a través del acetato de celulosa y otros polímeros ha sido estudiado por Robinson [8], y aunque los polímeros por él usados presentan pocos caracteres semejantes a los de los barnices oleaginosos, el uso que hace de la microscopía de interferencia ha producido buenos resultados. Se coloca una película de barniz entre dos láminas de vidrio semi-rodiumizadas

colocadas formando un pequeño ángulo y se examina a la luz monocromática colimada en un haz paralelo de incidencia normal. Como el solvente o, más exactamente, el líquido penetrante avanza en la substancia desde los bordes el cambio en el índice de refracción causa una distorsión de las franjas de Fizeau, de la cual puede calcularse el gradiente de concentración. El límite entre el material henchido y el no henchido resulta siempre nítido; el cambio repentino típico del índice de refracción de la Fig. 8 indica un proceso de solvatación de la estructura de la linoxina, mientras que el cambio gradual en el índice de refracción a través del material henchido se debe a la verdadera difusión. La Fig. 9 muestra una última etapa en un experimento de difusión. El barniz está enteramente henchido cerca del borde, y el pequeño desnivel de las franjas muestra que el gradiente de concentración es allí bajo y solamente resta una angosta isla de material no henchido. Un análisis completo del dibujo que forman las franjas resulta difícil debido a la eliminación por succión de las resinas solubles y el aceite no polimerizado. A pesar de todo, esta técnica es capaz de rendir una descripción cualitativa y gráfica de los resultados obtenidos en operaciones de ensayo: se puede observar la penetración que ha sufrido el barniz cuando ha sido inundado con un líquido penetrante durante un tiempo dado, y después con uno no penetrante, miscible con el primero y que tiende a retirarlo del barniz.

Los restauradores emplean invariablemente mezclas de líquidos orgánicos; han llegado a reconocer, en términos generales, dos clases de líquidos: penetrantes o solventes, y no penetrantes o restringentes, representados respectivamente por el alcohol etílico y el aguarrás. Nuestros experimentos muestran que las mezclas de ambos pueden tener un poder de henchimiento mucho mayor que uno de ellos solo; así una mezcla 60 : 40 de aguarrás y alcohol etílico henchirá finalmente una película de linoxina tres veces más que el alcohol etílico solo. Sin embargo, el equilibrio de este henchimiento se alcanza sólo con gran lentitud y, en la práctica común, el aguarrás funciona como un restringente del alcohol etílico, ya que retarda su acción inicial.

En sus propiedades mecánicas, se ha encontrado que la linoxina tiene cierto parecido con la goma, sufriendo una especie de proceso de vulcanización con el paso del tiempo y la exposición a la luz. Desde el punto de vista de la conservación es importante conocer la influencia del tiempo, humedad y henchimiento por los solventes sobre dichas propiedades mecánicas, pero no es sencilla la medida de cualquier constante elástica. En este problema, los recientes adelantos de la técnica de la goma deberían servir de ayuda, sugiriendo métodos experimentales y la acertada interpretación de sus resultados.

Podemos citar un ejemplo de estos trabajos: la fragilidad de las muestras de barniz, que varían inevitablemente de grosor, es medida, no con referencia al más pequeño mandril sobre el cual pueden curvarse sino en términos de la más alta temperatura a la cual se rompe una muestra al ser estirada en un 20 % de su extensión mediante un esfuerzo estandard. De esta forma se puede medir el aumento de fragilidad debido a la eliminación del aceite no polimerizado mediante solventes, o la disminución que puede producirse mediante la introducción de plastizantes. Tales plastizantes pueden ser agregados a películas resecas y quebradizas si se les aplica mezclados con un solvente de buen poder de henchimiento. La función de éste es extender la estructura articulada en cruz de la linoxina, que actúa como tamiz molecular y permite así la entrada de moléculas más voluminosas. Después, el solvente volátil puede difundirse y evaporarse dejando el plastizante aprisionado. Un ejemplar más bien frágil de barniz oleoso fué sumergido en adipato dinonílico durante cinco meses y en ese tiempo quedó absorbida una cantidad suficiente para alterar en 5°c la temperatura a la que se produjo la fractura en el examen de fragilidad. Puede inducirse idéntico cambio en 18 horas empapando la muestra de barniz en una mezcla 4 : 1 de adipato dinonílico y benceno [9].

REFERENCIAS

[1] RAWLINS, I. *Endeavour*, **2**, 43, 1943.

[2] *Idem. Ibid.*, **7**, 104, 1948.

[3] PURVES, P. E. y MARTIN, R. S. J. *Mus. J., Lond.*, **49**, 293, 1950.

[4] TSCHIRCH, A. y STOCK, E. «Die Harze» (3ª ed.). Berlín. 1933–5.

[5] VESTERBERG, A. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **20**, 1242, 1887; **23**, 3186, 1890.

[6] MILLS, J. S. y WERNER, A. E. A. *Nature, Lond.*, **169**, 1054, 1952.

Idem. J. Oil Col. Chem. Ass., **37**, 131, 1954.

[7] HICKS, E. F. *J. Industr. Engng Chem.*, **3**, 86, 1911.

[8] ROBINSON, C. *Proc. roy. Soc.*, A, **204**, 339, 1950.

[9] GRAHAM, I. *J. Oil Col. Chem. Ass.*, **36**, 500, 1953.

Estudio bioquímico de un viejo veneno: una síntesis letal

SIR RUDOLPH PETERS

Hace 10 años se comprobó que el principio tóxico de la ponzoñosa planta sudafricana *Dichapetalum cymosum* era el ácido fluoroacético. Posteriores estudios sobre las actividades de esta substancia han conducido a notables descubrimientos químicos. Los efectos del fluoroacetato, que de por sí es inofensivo, se deben a su conversión, por acción de las enzimas, en una substancia tóxica. Se trata pues de un proceso precisamente opuesto al mecanismo de desintoxicación mediante el cual el organismo se esfuerza por eliminar las substancias venenosas.

Se admitió durante largo tiempo que una vez que una substancia química había penetrado en el protoplasma de una célula, cesaba de actuar como tal; en la actualidad han progresado lo bastante nuestros conocimientos de bioquímica para permitir relegar al olvido semejante punto de vista. En realidad, *in vivo* pueden aparecer diferencias de comportamiento que no se muestran *in vitro*, pero su explicación hay que buscarla en la organización del tejido. Desde este punto de vista, los avances realizados durante los veinte años últimos en nuestro conocimiento de los detalles de la distribución del ácido pirúvico en los animales superiores, nos han demostrado la dependencia de esta fase del metabolismo de algunos componentes del complejo de la vitamina B, a saber: tiamina, ácido nicotínico y ácido pantoténico; asimismo han probado la necesidad de una complicada «batería» de enzimas en la conversión del ácido en anhídrido carbónico y agua, lo que presupone una síntesis procedente de fragmentos de C_2 para formar un ácido tricarboxílico C_6 como fase intermedia. Por lo mismo que el ácido pirúvico es una fase a mitad de camino en la degradación o inversión del azúcar, no es de extrañar que la deficiencia en el metabolismo del piruvato vaya acompañada de perniciosas consecuencias para el cerebro que, predominantemente, depende en su funcionamiento normal de la energía derivada del azúcar (glucosa) transportada hasta él por el torrente circulatorio. Si bien queda todavía mucho por hacer, el conocimiento ha progresado lo suficiente para ayudarnos a llevar a cabo un limitado análisis de la lesión bioquímica en algunos estados tóxicos: con esto queremos dar a entender la primera desviación de la normalidad en el tejido. En esta corta reseña, nos proponemos demostrar cómo se ha llegado a conocer la existencia de una síntesis letal en conexión con la acción tóxica de un veneno vegetal.

La substancia conocida con el nombre de ácido fluoroacético, ($F.CH_2.COOH$) evoca antecedentes históricos notables; la química la reconoció por primera vez por las síntesis que Swarts realizó en Gante en el año 1896 [1]. Nadie sospechó, durante más de 45 años, que era también un producto natural, hasta que Marais en 1943 [2, 3] demostró que era un principio tóxico de la planta venenosa sudafricana *Dichapetalum cymosum*, o *Gifblaar* como la llaman en el país (Fig. 1).

El *Dichapetalum cymosum* se halla limitado por lo general a la región de Pretoria en Africa del Sur, donde crece la planta en determinadas vertientes; dos veces por año sus hojas frescas son tan ponzoñosas que basta una cantidad de 20 g para matar una oveja. El veneno es soluble en agua. A consecuencia del sistema subterráneo de tallos extensamente ramificados, el desarraigo de la planta resulta difícil en extremo; es capaz de vivir y crecer entre las rocas y se hace indispensable recurrir a los vallados para impedir el acceso del ganado a la mala hierba [4]. Evidentemente es de primordial importancia para la agricultura conseguir un antídoto. Como la acción del compuesto de flúor es muy complicada fué preciso proceder a un análisis bioquímico profundo de la misma.

Se hicieron en 1941 en ambos lados del Atlántico algunos ensayos sobre la acción de este veneno en las enzimas. Esos ensayos revelaron el hecho curioso de que, a diferencia de los arsenicales, el iodoacetato y otros venenos, el fluoroacetato no ejercía acción alguna en enzimas aisladas. Su toxicidad no puede atribuirse a la liberación del ión del fluoruro, debido a la extraordinaria estabilidad del enlace CF, que resiste

la acción del ácido sulfúrico concentrado caliente [5]; aun nos faltan pruebas de que ninguna enzima en los animales superiores sea capaz de romper ese enlace.

Cuando, en colaboración con C. Liébecq, retornamos en 1947 al estudio de este veneno, partimos de dos hechos relevantes [6]. En primer lugar, como secuela a una extensa investigación con diversos compuestos orgánicos sintéticos que contenían el enlace CF, dedujo B. C. Saunders con sus colegas [7] que la entidad activa era FCH_2CO—; los compuestos de cadena lineal, por ejemplo, con 2, 4, 6, 8 . . . átomos de C eran tóxicos, al par que no lo eran relativamente los que contenían 3, 5, 7 . . . átomos de C. Esta tiene cierta semejanza con la bien conocida regla de Knoop para los ácidos grasos. En segundo lugar, Bartlett y Guzman Barron [8], si bien no pudieron precisar efecto alguno en las enzimas aisladas, constataron acumulación de acetato en capas emponzoñadas de tejido, de todo lo cual concluyeron que el fluoroacetato inhibía la oxidación del acetato. Encontramos enseguida en preparaciones de partículas emponzoñadas del riñón, ciertos estados en los que había una decreciente fijación de oxígeno sin ningún cambio en la concentración de acetato; como se acostumbra en esta clase de trabajo, se reforzaron las preparaciones de enzimas con trifosfato de adenosina y magnesio, utilizándose un fumarato como substrato.

FIGURA 1 – Dichapetalum cymosum (*Gifblaar*), *mostrando el sistema de troncos subterráneos.* (*Tomado de Burt Davy*) [12].

Era claro, entonces, que la hipótesis de Barron no resolvía todo el problema. Investigaciones nuevas dilucidaron el hecho de que la disminución en la fijación de oxígeno iba acompañada de una acumulación de citrato. Nos vimos, pues, compelidos en 1948 a lanzar la hipótesis [6] de que el fluoroacetato se comportaba, hasta cierto punto, en el metabolismo como el acetato, y que las reacciones del ciclo de ácido tricarboxílico lo transformaban en un ácido fluorotricarboxílico, el que a su vez obliteraba la oxidación del citrato. La Fig. 2 ilustra muy esquemáticamente la etapa

FIGURA 2 – *Diagrama de las etapas principales en el ciclo del ácido tricarboxílico* (Vid. KREBS: «*Advances in Enzymology*», *Vol.* 3, 1943). *El piruvato, después de la descarboxilación y activación a un fragmento de* C_2 *(conocido en la actualidad como acetil-coenzima A (Lipmann), se condensa con el ácido* C_4, *ácido oxaloacético, para formar el ácido* C_6, *ácido cítrico. Por degradación a un ácido* C_5 *y luego a ácidos* C_4, *se regenera otra vez el ácido oxaloacético. Durante la degradación se elimina* CO_2 *y* H_2O, *completándose con ello la oxidación del fragmento* C_2. *Se desconoce la razón biológica de semejantes complicaciones.*

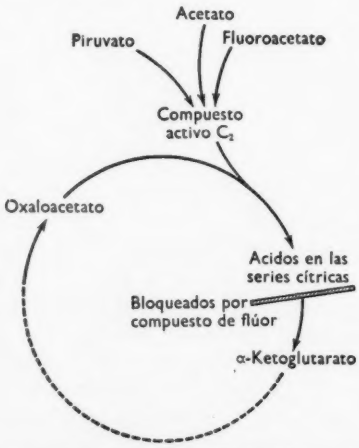
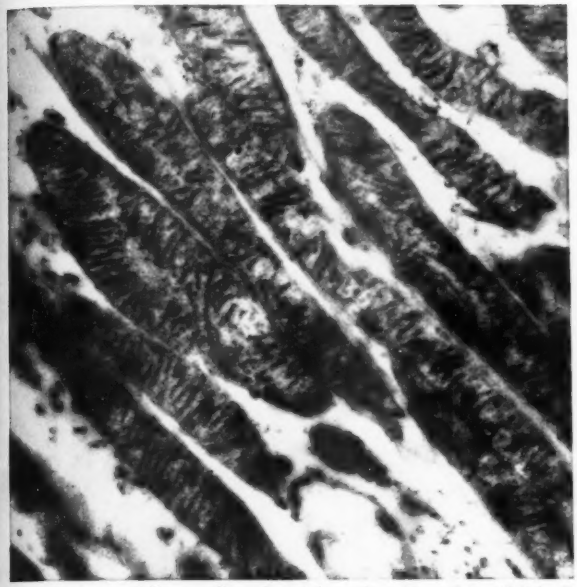


FIGURA 3 – «*Teoría de la obliteración*». *Después de activación a un fragmento* C_2 *se condensa fluoroacetato para formar ácido fluorocítrico, que entonces «oblitera» nueva degradación de ácido cítrico.*



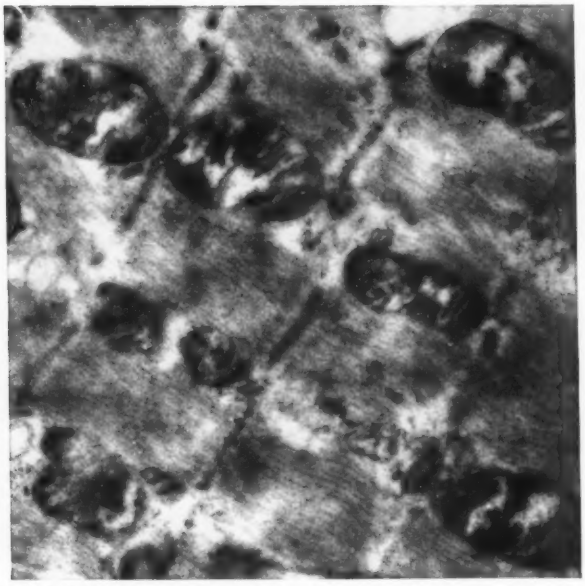


FIGURA 4 – *Micrografías electrónicas de mitocondrios* (Vid. J. Histochem. Cytochem., 1, 188, 1953); *la sección fué cortada con el microtomo descrito por* CLAUDE, [29]; *su espesor aproximado es menor de* 0·05 μ. *Se fijaron los tejidos en tetraóxido de osmio amortiguado a* 7,3 p*H y encajados en metil metacrilato polimerizado.* (*i*) *Mitocondrios de riñón de rata* (× 22 850). *Obsérvese la fina estructura, especialmente las arrugas internas* (cristae mitochondriales) *sobresaliendo en dirección al interior de los orgánulos. Existe una membrana de un espesor aproximado de* 7 mμ. (*ii*) *Miocardio de rata* (× 22 500). *(Fotos por G. E. Palade.)*

FIGURA 5 – *Principio de convulsión debida a la inyección intercraneal de fluorocitrato (bajo anestesia con éter).* (Brit. med. Bull., 9, 116, 1953).

FIGURA 6 – *Muestra cristalina de ácido fluorocítrico* [13].

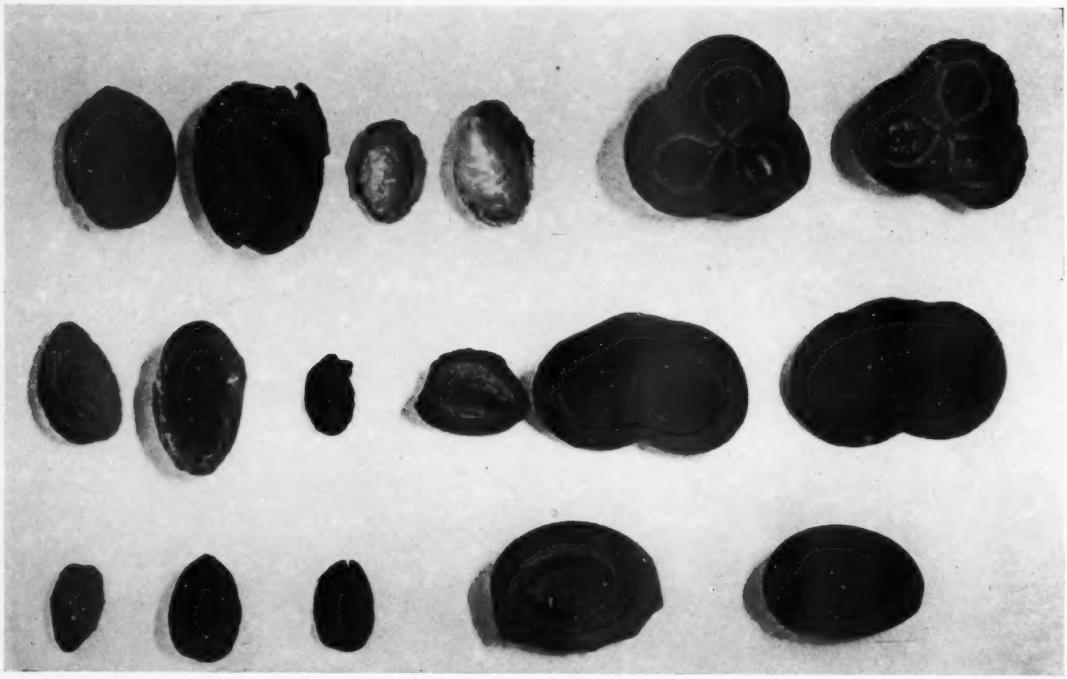


FIGURA 7 – Dichapetalum toxicarium. *Fotografías de drupa seca (el fruto nutiforme contiene las semillas) y de semillas separadas. (Tamaño natural.)*

final para la oxidación de fragmentos de C_2 derivados del piruvato, y la Fig. 3 es un diagrama de la hipótesis de la «obliteración». Algo más tarde Martius [9] enunció independientemente una opinión parecida. Se afianzó grandemente la idea de que la acumulación de citrato era un factor importante en el envenenamiento al descubrirse [10] que, *in vivo*, la intoxicación por el fluoroacetato da lugar en el corto intervalo de 30 a 60 minutos a notables acumulaciones de ácido cítrico en varios órganos: en el riñón ésta puede llegar a ser 80 veces la normal, y 20 y 8 veces en el corazón y cerebro respectivamente. Sin género de duda los efectos tienen carácter general; se han comprobado en la rata, ratón, conejo, cobayo, en el perro y en la paloma. El hecho de que no experimenta ningún aumento la concentración de piruvato o de α-ketoglutarato, delimita definitivamente la acción a la fase de ácido tricarboxílico del ciclo. Era evidente que tan sólo podría progresarse mediante el aislamiento del compuesto de flúor, caso de existir, en especial habida cuenta de que por aquel entonces otros habían descubierto ya el aumento de ácido cítrico *in vitro* y suponían que ello se debía más al incremento de la formación que a una oxidación disminuída [11]. Poco esperábamos al emprender esos trabajos que deberían transcurrir cuatro años antes de quedar demostrado que el compuesto sintetizado enzímicamente era en realidad el nuevo compuesto ácido monofluorocítrico:

$$HOOC.CHF.C(OH)(COOH).CH_2.COOH.$$

El mejor procedimiento a seguir para formar el inhibidor fué sintetizarlo con partículas de riñón en un medio de cloruro potásico fosfatado, partiendo del fumarato y fluoroacetato. Fallaron las tentativas de realizarlo en grande escala con riñón de buey, de modo que el tejido empleado provenía principalmente del cobayo y del conejo y, accidentalmente, de riñones de perro. Se ensayaron preparaciones de partículas centrifugadas de riñón (cobayo); la capacidad de una supuesta fracción de fluorocitrato para interrumpir la eliminación de ácido cítrico en 30 minutos a 38°c sirvió de base de comparación en el aislamiento. Los riñones de un conejo produjeron cerca de 1 mg de fluorocitrato; hubo que proceder a su separación de otras cantidades mayores de ácido cítrico y fosfato. Anduvimos equivocados por largo tiempo por no habernos dado cuenta de cuán pequeña era la cantidad de compuesto de

flúor causante de la inhibición. Finalmente, encontrando en primer lugar que el inhibidor requerido era más acídico que los ácidos cítrico y fosfórico, y que, en consecuencia, precipitaba con sales de plomo a un *p*H más bajo, y en segundo lugar, que para su separación de la columna de resina de amberlita (IRA 400) precisaba un ácido más fuerte que el cítrico o los últimos restos de ácido fosfórico, se consiguió aislar ácido fluorocítrico en cantidades pequeñas (7 mg) como un compuesto cristalino y muy higroscópico (Fig. 6) [12, 13].

La presencia de un compuesto de CF se demostró mediante la espectrometría con rayos infrarrojos, y el contenido de flúor se estimó espectroquímicamente en las bandas especiales para el F: 7128 Å y 7200 Å respectivamente [14]. El método es nuevo y muy efectivo; no sólo ratifica la presencia del flúor, sino que es aun capaz de estimar cantidades tan pequeñas como un μg del mismo. La prueba final de que el compuesto era un citrato más bien que un isocitrato, dependió de una síntesis de ácido fluorocítrico ejecutada por Rivett, con el que pudo compararse el espectro [15].

¿Existen pruebas de la inhibición de las enzimas a las que incumben las etapas del ácido tricarboxílico del ciclo? Por la Fig. 8 puede verse que sólo intervienen probablemente dos enzimas: la aconitasa y la deshidrogenasa isocítrica. La última realiza la reducción del compuesto C_6, ácido isocítrico, al compuesto C_5, ácido α-ketoglutárico, sin quedar afectada por el ácido fluorocítrico [12]. Esto reduce el problema al del comportamiento de la aconitasa. Esta es un instrumento apropiado para el metabolismo, debido a que, mediante su acción alteradora de la posición del grupo OH, prepara el camino para la subsiguiente descarboxilación del compuesto α-keto. Hasta recientemente, la inestabilidad de esta enzima ha representado un obstáculo por lo que a la investigación ataña; pero aprovechando los descubrimientos en Suecia de que el ácido cítrico es capaz de estabilizarla, y los de Estados Unidos según los cuales el hierro bivalente y la cisteína son indispensables para su actividad completa [16], la hemos purificado recientemente en nuestro laboratorio [17] y en cierto modo «domesticado», de manera que las preparaciones purificadas permanecerán estables en frío durante algunos meses. Con esta enzima aislada y soluble, ha quedado establecido en la actualidad que el ácido fluorocítrico natural es un inhibidor [18], confirmando así indicaciones preliminares [19]. Esto puede explicar la inhibición observada; pero, como muchas veces ocurre en las investigaciones, han quedado algunos cabos sueltos que todavía no se comprenden bien.

Las preparaciones de partículas de riñón empleadas en ensayos inhibidores son de 10 a 20 veces más sensibles a los efectos del ácido fluorocítrico que la enzima soluble aconitasa. Esto nos lleva a preguntar cuáles sean las diferencias en la constitución de esas partículas; recientes investigaciones, empezadas por Bensley y proseguidas por Claude, Hogeboom, Schneider, y otros, han patentizado el hecho de que las preparaciones así obtenidas en realidad son preparaciones de los mitocondrios procedentes del interior de las células de los tejidos. Estos mitocondrios, de 2 μ de largo por 0,5 μ de ancho, son sin duda alguna el asiento de la actividad de las enzimas causantes de la oxidación del piruvato, incluso las enzimas del ciclo del ácido tricarboxílico. Recientemente, fotografías tomadas a través del microscopio electrónico en la *Rockefeller Institute* han mostrado la structura altamente organizada de los mitocondrios (Fig. 4). En la célula, entonces, las enzimas en cuestión están encerradas en bolsas mitocóndricas. En la actualidad estamos estudiando las preparaciones de partículas de riñón, con estas bolsas de enzimas, y existe un obstáculo a la permeabilidad que las separa del medio en que se hallan suspendidas. Hasta cierto punto estos factores son suficientes para agrandar los efectos observados con el fluorocitrato sobre la enzima aconitasa en el interior del mitocondrio. Cómo y por qué aparecen estas diferencias es algo no comprobado todavía, pero es un tema al parecer de importancia trascendental.

El siguiente punto a considerar es si de hecho puede atribuírsele al fluorocitrato el efecto letal del fluoroacetato. Son necesarias algunas advertencias respecto de las señales de intoxicación

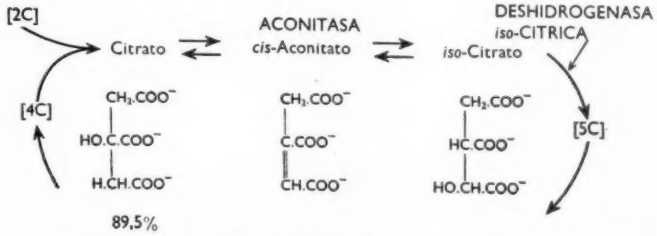


FIGURA 8 – *Las reacciones del ciclo de ácido tricarboxílico realizadas por las enzimas aconitasa y deshidrogenasa isocítrica* [12].

con fluoroacetato. Varían muchísimo las dosis requeridas para matar a diferentes animales. Una cantidad de 0,06 mg/kg mata a un perro, mientras que el sapo resiste dosis de 500 mg/kg. Entre estos dos extremos fluctúan las dosis para otros animales [20]: el conejo, por ejemplo, queda envenenado con unos 0,2 mg/kg, al paso que la rata requiere una dosis de 5 mg/kg. Estas extrañas diferencias pueden, probablemente, guardar alguna relación con los diferentes potenciales activadores del acetato, si bien este asunto espera todavía una prueba convincente. El mono necesita mayores dosis, hasta 15 mg/kg. Parece que el hombre es también relativamente insensible, como comprobó E. D. Adrian.

Son de dos clases las señales encontradas en grado variable en diferentes animales. Algunos, como el perro, las muestran principalmente en el sistema nervioso; otros, como el conejo, son afectados principalmente en el corazón, manifestando, por ejemplo, fibrilación o temblor de las fibras musculares. La rata presenta ambas señales en grado variable. Después de dosis mortíferas, transcurre de ordinario un período de 20 a 25 minutos. Ha sido posible recientemente comprobar que el fluorocitrato mismo es el agente tóxico, inyectándolo previa anestesia con éter dentro del cráneo de la paloma. Después de una inyección de unas 30 μg de fluorocitrato preparado enzímicamente, el animal vuelve en sí de la anestesia y parece normal por espacio de unos 10 minutos; se muestra luego agitado y cae finalmente en convulsiones que tienen cierto parecido con las originadas por deficiencia tiamínica, si bien se observa, de ordinario, un aleteo mucho más pronunciado (Fig. 5). El animal sucumbe rápidamente a las convulsiones. Una cantidad tan pequeña como 11 μg de fluorocitrato ha sido suficiente para provocar en el animal semejante estado. Por otro lado, una inyección intracraneal de fluoroacetato en cantidades mayores no da lugar a convulsiones de ninguna clase. Esto prueba que no se verifica en el cerebro una síntesis local de fluorocitrato, y sugiere que las convulsiones producidas por una inyección intraperitoneal de fluoroacetato se originan por penetración en el cerebro de fluorocitrato sintetizado en otra parte. Es opinión nuestra que se ha comprobado definitivamente que en el envenenamiento con fluoroacetato hay una síntesis letal producida por la acción de las enzimas de los propios tejidos del cuerpo.

Las investigaciones han demostrado dos cosas con bastante claridad. Primera: el ciclo del ácido cítrico es un hecho real *in vivo*. Segunda: aunque ello pareciese ser una excepción al enunciado general de que las substancias tóxicas envenenaban las enzimas intracelulares, ahora vemos que encaja en la ley general. Quedan aún otras cuestiones dignas de discusión. Primera: ¿cuál es el mecanismo mediante el cual se producen estas convulsiones y hay alguna posibilidad de hacerlas reversibles? [21]. Segunda: en el supuesto de su irreversibilidad, ¿podríamos proteger al animal deteniendo la síntesis del fluorocitrato e impidiendo así la toxicidad? Tercera: como consecuencia de la anterior, ¿se vislumbra otra posibilidad de aplicaciones médicas? Finalmente, una vez resueltos todos esos puntos, emerge una nueva cuestión, a saber: ¿existen otros ejemplos de síntesis mortífera de este tipo?

Al considerar las causas de las convulsiones, se ofrecen inmediatamente dos posibilidades: la primera es que, al detener la oxidación del piruvato en la fase de ácido cítrico, se debe interrumpir por completo el suministro de energía. En otros ejemplos de interferencia con la oxidación del piruvato en el cerebro de una paloma, aparecen señales parecidas, como p. e. en la deficiencia tiamínica y en la intoxicación arsenical; además, una reducción de azúcar en la sangre, deteniendo su aprovisionamiento por medio de la insulina, conduce también a convulsiones. En todos estos casos nos encontramos frente a una interrupción

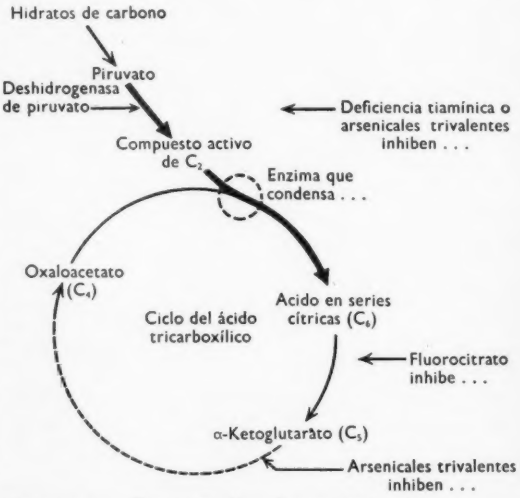


FIGURA 9 – *Representación diagramática del curso de oxidación del piruvato por medio del sistema oxidasa-piruvato, mostrando las fases en que la deficiencia de vitamina B_1 (tiamina), arsenicales trivalentes y fluorocitrato interrumpen respectivamente la oxidación. Cada uno de ellos puede dar lugar a convulsiones.* (Brit. med. Bull., 9, 116, 1953).

del suministro de energía, que, evidentemente, es bastante para desordenar algunas partes del cerebro, originando por tanto una disfunción que se refleja en los signos observados. En el caso de la convulsión inducida por el fluorocitrato, hay un nuevo factor posible de complicación: Sería razonable suponer que una incrementada cantidad de citrato pudiera interferir en la concentración de calcio en los tejidos. Es un hecho bien conocido desde hace muchos años que la interferencia con la concentración de calcio que baña los nervios, produce un estado de hiperexcitabilidad; Hastings y sus colaboradores [22], por ejemplo, han demostrado que basta un descenso en la concentración de calcio en el flúido cerebro-espinal para causar determinadas convulsiones en los perros, y que estas convulsiones pueden detenerse inmediatamente reemplazando el calcio que se había combinado con el citrato inyectado. Sin embargo, hay una diferencia de lugar en la acumulación de ácido cítrico en el envenenamiento por el fluorocitrato, puesto que aquélla tiene lugar en el interior de las células y no en el medio que las baña. Un autor opina que las cantidades de Ca^{++} dentro de las células, caso de existir, son negligibles [23]. Ciertos experimentos generales con palomas y con conejos han llevado a la conclusión de la imposibilidad de hacer reversibles estas convulsiones mediante la inyección de calcio [24]. Por consiguiente, aun no tenemos prueba experimental que nos autorice a suponer que se deben a interferencia con el equilibrio de los iones inorgánicos. El problema está todavía por resolver. Se ha comprobado que no existe correlación directa entre la acumulación de ácido cítrico y el estado convulsivo; ni cabría esperarlo así según los principios fisiológicos. Hay un animal por lo menos, una especie de sapo, en cuyo corazón pueden acumularse grandes cantidades de citrato sin menoscabo aparente de su función [25], hecho muy difícil de interpretar, por cierto, pero que puede significar simplemente que el calcio inyectado dentro del flúido cerebro-espinal no penetra lo suficiente para llegar al lugar intoxicado con el fluorocitrato. Sin embargo, puede afirmarse de un modo definitivo que la acción del fluorocitrato sobre la aconitasa induce la lesión bioquímica que inicia en las neuronas afectadas la hiperexcitabilidad.

Con respecto a las posibilidades de inversión de estos síntomas, y la consiguiente curación del animal, que era uno de los objetivos de la investigación, ni nosotros ni nadie hemos tenido éxito alguno inyectando miembros del ciclo del ácido tricarboxílico. Puede haberse supuesto que algunos de esos ácidos son capaces de curar gracias a su acción como inhibidores competitivos, y desplazando, por tanto, el fluorocitrato. No se sabe si este fracaso se debe a la dificultad de penetrar hasta el lugar activo, pero por el momento esta línea de enfoque ha fallado y ha habido que acudir a la protección más que a la inversión del estado una vez definitivamente establecido. Después de los primeros trabajos con el acetato, se intentó repetidas veces reducir la severidad de la condición, bien con acetato o bien con la inyección de substancias C_2, como el alcohol. Estas substancias tuvieron tan sólo un éxito limitado, excepción hecha de un caso: Chenoweth y sus colegas [26] comprobaron que inyectando monoacetina de glicerol inmediatamente después de una dosis letal de fluoroacetato podía evitarse la muerte, opinando que la causa era la presencia de fragmentos C_2 en el interior de la célula, introducidos por el glicerol como vehículo. Gitter, Blank y Bergmann [27] dieron una explicación más o menos semejante después de haberse servido de la acetamida con éxito parecido.

Estos experimentos sugieren la posibilidad de encontrar el enlace lógico en la bioquímica demostrando que las substancias C_2 interrumpen la formación de fluorocitratos, partiendo del fluoroacetato *in vitro*, lo que se ha conseguido en nuestro laboratorio: pequeñas cantidades de acetato suspenden la síntesis *in vitro* partiendo de cantidades relativamente mayores de fluoroacetato.

POSIBLES APLICACIONES MEDICAS Y CIENTIFICAS

Las posibles aplicaciones médicas y científicas de los hechos establecidos, quedan circunscritas a la interferencia con el metabolismo del piruvato en general, y en particular a la fase de aconitasa, con su indicador de incrementada concentración de citrato (Fig. 9). Debe tenerse en cuenta que el inducido aumento de ácido cítrico puede tener aplicación forénsica proporcionando una prueba no sintomática para confirmar un supuesto envenenamiento por fluoroacetato. Fuera de la deficiencia tiamínica y la intoxicación arsenical, el único agente hoy conocido que produce interferencia con la oxidación del piruvato acompañada de síntomas objetivos, es el del alcaloide sanguinarina, presente en las semillas de *Argemone mexicana* y que es un contaminante del aceite de mostaza [28]; existe marcada posibilidad de que sea la causa de la hidropesía epidémica. Con respecto a interferencia en la fase de ácido cítrico,

sabemos muy poco todavía, pero no es aventurado predecir que una investigación en este sentido debe producir aplicaciones clínicas. En el campo del flúor, algo se ha adelantado en nuestro laboratorio [21] con vistas al aislamiento de principios activos procedentes de otra especie, el *Dichapetalum toxicarium*, llamado también arsénico; Sierra Leona es el país de origen de esta planta, donde la emplean los hechiceros y produce el estado conocido con el nombre de «broke back» que tiene un gran parecido con la neuronitis (Fig. 7). Hemos comprobado que la inyección de extractos de las semillas induce acumulaciones de ácido cítrico *in vivo*, habiéndose aislado pequeñas cantidades de fluorocitrato, lo que indica la estrecha conexión con las observaciones hechas sobre el principio activo del *Dichapetalum cymosum*. Este caso promete una directa aplicación médica al facilitar el conocimiento de la causa bioquímica fundamental del «broke back».

OBSERVACIONES FINALES

En resumen, si bien el profundo análisis bioquímico sucintamente descrito sirve para indicar el procedimiento de invertir el envenenamiento, también ha puesto en claro la especial dificultad que plantea la necesidad de penetrar en el mitocondrio sin perturbar su organización. Sin embargo, el efecto protector de las substancias que contienen C_2 puede en buena lógica explicarse como debido a la interferencia con la síntesis del fluorocitrato. Esta investigación hace desaparecer todas las dudas acerca de la realidad de la fase ácido cítrico del ciclo ácido tricarboxílico *in vivo*, que el trabajo de Krebs y otros tanto ha contribuído para demostrar *in vitro*. Tenemos, pues, ahora un nuevo agente para inhibir las reacciones cíclicas *in vitro*, así como un inhibidor selectivo de la aconitasa. Disponemos también en la actualidad de otro agente convulsivo inductor de una lesión bioquímica, comprensible en principio, y que por tanto constituirá un elemento muy útil para estudiar los comienzos y la causa de algunas convulsiones. Se ha puesto también de relieve un caso en que una enzima «mitocóndrica» se comporta muy de otro modo que la misma enzima en solución; esto también puede tener una gran trascendencia. Nosotros opinamos que los notables resultados conseguidos son efecto de este tipo de análisis bioquímico.

El autor agradece a Sir John Simonsen, al Dr. Galley y al Director de Njala Station por haberle proporcionado las semillas de *Dichapetalum toxicarium*, al Dr. Claude, al Dr. Palade y al *Journal of Histochemistry and Cytochemistry* por las micrografías de la Fig. 4.

BIBLIOGRAFIA

[1] SWARTS, F. *Bull. Acad. Belg. Cl. Sci.* m^e sér. **31**, 675, 1896.
[2] MARAIS, J. S. C. *Onderstepoort J. vet. Sci.*, **20**, 67, 1944.
[3] RIMINGTON, C. *Ibid.*, **5**, 81, 1935.
[4] STEYN, D. G. *Vet. Res. Rep. Un. S. Afr.*, **13–14**, 187, 1928.
[5] SAUNDERS, B. C. y STACEY, G. J. *J. chem. Soc.*, 1773, 1948.
[6] LIÉBECQ, C. y PETERS, R. A. *Biochim. biophys. Acta*, **3**, 215, 1949.
[7] SAUNDERS, B. C. *Nature, Lond.*, **160**, 179, 1947.
[8] BARTLETT, G. R. y BARRON, E. S. G. *J. biol. Chem.*, **170**, 67, 1947.
[9] MARTIUS, C. *Liebigs Ann.*, **561**, 227, 1949.
[10] BUFFA, P. y PETERS, R. A. *J. Physiol.*, **110**, 488, 1949.
[11] BARRON, E. S. G. y KALNITSKY, G. *Biochem. J.*, **41**, 346, 1947.
[12] PETERS, R. A. *Proc. roy. Soc.* B., **139**, 143, 1952.
[13] PETERS, R. A., WAKELIN, R. W., BUFFA, P. y THOMAS, L. C. *Ibid.*, **140**, 497, 1953.
[14] GILLIESON, A. H. C. P. y NEWCOMBE, R. A. *Biochem. J.*, **50**, XIV, 1952.
[15] PETERS, R. A., WAKELIN, R. W., RIVETT, D. E. A., y THOMAS, L. C. *Nature, Lond.*, **171**, 1111, 1953.
[16] DICKMAN, S. R. y CLOUTIER, A. A. *Arch. Biochem.*, **25**, 229, 1950.
[17] MORRISON, J. F. *Biochem. J.*, **56**, 99, 1954.
[18] LOTSPEICH, W. D., PETERS, R. A., y WILSON, T. H. *Biochem. J.*, **51**, 20, 1952.
[19] MORRISON, J. F. y PETERS, R. A. *Biochem. J.*, 56, XXXVI, 1954.
[20] CHENOWETH, M. B. *Pharmacol. Rev.*, **1**, 383, 1949.
[21] PETERS, R. A. *Brit. med. J.*, II, 1165, 1952.
[22] MULLIN, F. J., HASTINGS, A. B., y LEES, W. M. *Amer. J. Physiol.*, **121**, 719, 1938.
[23] HASTINGS, A. B. Comunicación personal. 1953.
[24] PETERS, R. A., WAKELIN, R. W., y HASTINGS, A. B. *Proc. Int. physiol. Congr.*, Montreal, pág. 674, 1953.
[25] BANISTER, J. y FOULKES, E. C. Véase [12].
[26] CHENOWETH, M. B., KANDEL, A., JOHNSON, L. B. y BENNETT, D. R. *J. Pharmacol.*, **102**, 31, 1951.
[27] GITTER, S., BLANK, I., y BERGMANN, E. D. *Proc. Kon. Neder. Akad. Wet.*, **56**, N° 4, ser. C, 423, 1953.
[28] SARKAR, S. N. *Nature, Lond.*, **162**, 265, 1948.
[29] CLAUDE, A. «Harvey Lectures», XLIII, pág. 152, 1948.

Las rutas de reacción en la respiración vegetal

W. O. JAMES

Aunque aun queda mucho por descubrir acerca del mecanismo respiratorio de ciertas especies vegetales en determinadas circunstancias, podemos ya bosquejar las líneas generales del proceso de respiración vegetal, que presenta notables semejanzas con el de otros organismos. Este artículo describe algunas de las principales rutas de reacción hoy conocidas, y examina su relativa importancia bajo diversas condiciones.

Las nociones que durante 70 años han predominado en el estudio de la respiración vegetal, al principio concebidas con relación a los tejidos animales, se originaron en la observación de que muchos tejidos, probablemente todos los vegetales, continúan exhalando anhídrido carbónico aun cuando se les priva del oxígeno, siendo evidente que se continúan produciendo cambios metabólicos semejantes a una fermentación, por lo menos durante cierto tiempo.

No sería exagerado considerar esos cambios anaeróbicos, que incluyen una óxido-reducción, como una especie de respiración básica, y la oxidación adicional producida en presencia del oxígeno molecular como un perfeccionamiento de su eficiencia que requiere una mayor complicación orgánica. Y aun es posible considerar esas dos fases dentro de un progreso evolucionario, desde una condición vital primitiva en un ambiente sin aire a un estado más avanzado producido por la aparición del oxígeno [1].

En efecto, nada nuevo había en la idea de un metabolismo anaeróbico cuando Pfeffer presentó su doctrina en 1878. Era la época de los estudios de Pasteur sobre la levadura, los cuales señalaron a la atención de todos la aparente formación de alcohol en los tejidos. Las investigaciones posteriores se han esforzado sobre todo por aclarar tres puntos: el origen auténtico del producto anaeróbico de los tejidos vegetales, a diferencia de los intrusos microbianos; la exactitud de su identificación como alcohol; la magnitud de su formación [2, 3].

La teoría corriente de la formación de alcohol en las plantas superiores se ha ajustado siempre a la de la levadura, aunque también se conocen otras vías de reacción, como por ejemplo en *Escherichia coli*. Se asume que la ecuación

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

se cumple siempre, excepto por las posibles modificaciones debidas a procesos laterales o la acumulación de intermediarios. La investigación cuantitativa en las plantas superiores es más difícil que en la levadura, debido a que el azúcar a determinar es una mezcla desconocida en los tejidos y no una simple adición conocida. Sólo muy recientemente se ha intentado establecer una relación entre las cantidades de azúcar consumido y de alcohol formado; tampoco era posible antes sin los actuales adelantos en el microanálisis de los azúcares. Sin tales medios, los primeros investigadores, especialmente Palladin y Kostychev, concentraron su atención en las relativas cantidades de alcohol y de CO_2 formadas. Aunque la ecuación exige el cociente 1 : 1, su verificación apenas serviría para probar dicha ecuación, sin el conocimiento de la pérdida de azúcar. Los productos biológicos conocidos de la desintegración del azúcar, como el ácido láctico y el glicerol, no perturban necesariamente el cociente alcohol/CO_2. El presumido valor 1 resultó — con bastante buena fortuna — aplicable sólo a una minoría de tejidos, que incluyen los guisantes y el arroz en germinación y las zanahorias almacenadas.

Nabokich [4] halló que el cociente en el caso de los guisantes en germinación se hallaba muy próximo a la unidad: en siete experimentos distintos obtuvo valores que variaban sólo de 1,03 a 0,96. También determinó la pérdida de los sólidos pesando los residuos secos. Suponiendo que el conjunto de esa pérdida se debía a la desintegración del almidón, llegó a calcular el consumo de hexosa y compararlo con el peso de alcohol + CO_2 recuperado. La media de las recuperaciones era sólo menor en un 2% a la media de consumo calculada.

Los tejidos de zanahoria han sido investigados más específicamente, habiéndose obtenido repetidas veces valores próximos a la unidad para el cociente molecular de los productos; únicamente

los azúcares simples y solubles parecen desintegrarse durante dos o tres días de anaerobiosis aséptica. Los análisis recientes a base de la técnica de Somogyi han mostrado una pérdida de azúcar, calculada como peso de hexosa, muy poco o nada superior a la recuperación del alcohol + CO_2. Al mismo tiempo se ha notado que no hay acumulación significante de acetaldehido, glicerol, ésteres fosfatados, ácido láctico u otros ácidos carboxílicos [5]. La respiración anaeróbica de este tejido parece, en efecto, ser algo muy próximo a una simple fermentación alcohólica.

Es interesante observar que ciertos tejidos vegetales producen una serie conocida y relativamente simple de reacciones. Pero no es esto todo; algunos consumen otras substancias, además del azúcar. Las manzanas acumulan ácido málico en las fases tempranas de su desarrollo y lo consumen regularmente durante su lenta maduración en almacenaje a temperatura fresca. Fidler [6] ha demostrado que la velocidad de consumo no queda alterada si se suprime el oxígeno durante un largo período. El cociente alcohol/CO_2 varía considerablemente, sin que nunca exceda de 1; a veces, desciende hasta 0,4. El CO_2 excedente puede explicarse de una manera más o menos cuantitativa, suponiendo que el ácido málico continúa oxidizándose plenamente y transformándose en CO_2 en una atmósfera de nitrógeno: ésta es una suposición un tanto aventurada.

Los estudios recientemente publicados de Barker y El-Saifi [7] sobre la patata ilustran otro tipo de variación. El CO_2 continúa produciéndose bajo el nitrógeno, pero a una velocidad reducida. No se produce alcohol, a menos que los tubérculos sufran alguna lesión o cortadura; pero sí existe una continua acumulación de ácido láctico. Los azúcares libres de la patata se renuevan constantemente gracias a los amplios excedentes de almidón, no siendo posible, desgraciadamente, determinar la verdadera pérdida de azúcar para compararla con la formación de lactato. Es evidente, sin embargo, que esto explica sólo una parte relativamente pequeña de toda la respiración anaeróbica, ya que continúa produciéndose algún CO_2 y se acumulan, en un peso aproximado al del ácido láctico, substancias sólidas solubles en alcohol, aún no identificadas. La simultánea formación de CO_2 y de ácido láctico sin alcohol puede ser resultado de la dismutación

$$2CH_3\,CO\,COOH \rightarrow CH_3\,COOH + CO_2 + CH_3\,CHOH\,COOH$$

que llevan a cabo algunas bacterias y, según se afirma, los tallos de tomate [8]. El cociente de CO_2 y la producción de ácido láctico siguieron cursos opuestos, en vez de paralelos, al transferirse al nitrógeno las patatas. Mientras la velocidad de formación del ácido láctico se acentuaba, la velocidad de liberación de CO_2 disminuía y los datos parecen probar que los productos desconocidos y el CO_2 se derivan en realidad de alguna reacción aun desconocida. Después de una prolongada privación de oxígeno, o cuando las células han sido lesionadas mecánicamente, desaparece la restricción de la formación de alcohol, que se acumula en lugar del ácido láctico. Sin embargo, es evidente que no podemos suponer que la respiración anaeróbica en las plantas superiores sea sinónima de la fermentación alcohólica. Todo intento para calcular la pérdida de azúcar a base de la producción observada de CO_2 por medio de la ecuación de fermentación correría evidentes riesgos y sólo se justificaría después de la investigación directa del tejido en cuestión. Se ha incurrido con bastante frecuencia en esos riesgos, y sólo el porvenir dirá si con resultados favorables o no.

Aparte de los carbohidratos y de los ácidos vegetales, los restantes metabolitos no son normalmente consumidos en la respiración vegetal, lo cual puede ser cierto tanto en ausencia como en presencia del oxígeno. Ciertas variaciones de la respiración anaeróbica, en especial la formación de lactatos, se hallan estrechamente relacionadas con la fermentación alcohólica y pueden considerarse como desviaciones de una ruta común de reacción. Por lo que se refiere a la desintegración de los carbohidratos — y es casi cierto que éste es el proceso principal —, parece existir una notable semejanza entre los mecanismos de reacción en toda clase de organismos. Por mucho que se diferencien los productos finales a causa de las reacciones laterales o subsiguientes, el ataque inicial se ajusta a un tipo común caracterizado por la catálisis fosfática. Los detalles de esta complicada secuencia de reacciones, según se produce en la levadura y en el tejido muscular, se conocena ya suficientemente y no es necesario describirlos otra vez; la Fig. 1 contiene una sinópsis de los mismos. Se observan dos fases: primero la fosforilación, que culmina en la síntesis de hexosa-(fructofuranosa-)1, 6-difosfato, y luego la glicólisis, que termina en el ácido pirúvico. El carbohidrato fosforilado puede variar; comunmente es el almidón o la sucrosa en las plantas superiores; más raramente las hemicelulosas, los fructosanes o la rafinosa; ciertos tejidos pueden utilizar los

glicósidos y las grasas. Las substancias que los hongos saprofíticos pueden utilizar son aún más variadas y, aunque la glucosa es el sustento común de la levadura, también son atacados otros carbohidratos; en cuanto a las bacterias, sería muy difícil establecer los límites. Cualquiera que sea el origen de las unidades de hexosa es probable que el producto de la fosforilación anaeróbica sea el hexosadifosfato. Todas las reacciones indicadas en la Fig. 2 se han identificado satisfactoriamente en las plantas.

Las relaciones cinéticas dentro de los tejidos vegetales sanos no permiten que se acumule el hexosadifosfato. Sin embargo, la acumulación puede producirse en los extractos acelulares y las pulpas, especialmente si se alimentan con azúcar y adenosina-trifosfato (ATP). Parecería razonable suponer que la conversión del fructofuranosa-1,6-difosfato en ácido pirúvico es el más uniforme de todos los procesos biológicos. Hasta existe cierto tipo de organismo, del que es ejemplo *Trypanosoma evansi*, que produce ácido pirúvico de la manera normal, pero detiene ahí el proceso. Esta interesante economía de función metabólica sólo es posible en un parásito que vive en el torrente sanguíneo de un anfitrión que elimina el piruvato. En organismos más normales, la formación de ácido pirúvico exige un mecanismo interno de eliminación.

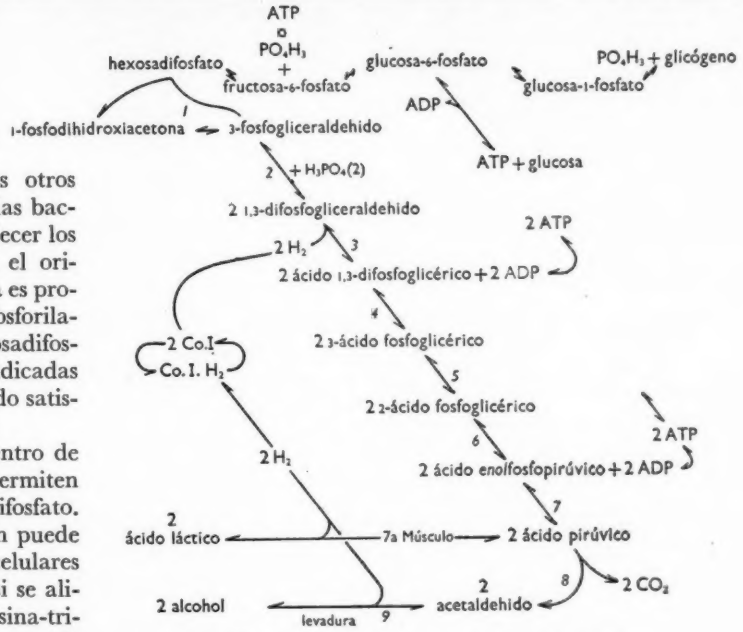


FIGURA 1 – *El esquema de glicólisis de Embden-Meyerhof.*

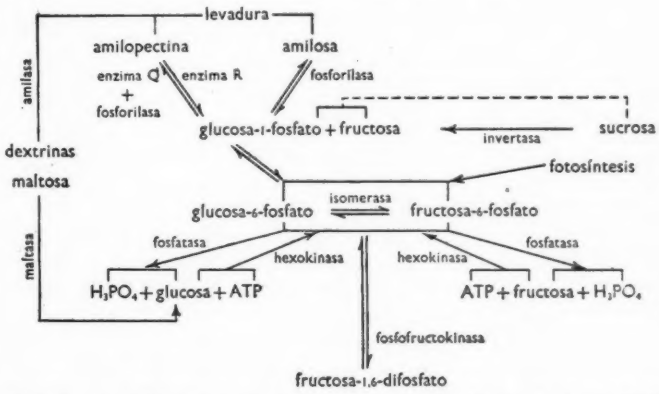


FIGURA 2 – *Reacciones que conducen a la formación de fructosa-1,6-difosfato en los tejidos vegetales.*

La formación de éste ácido quedó demostrada en los tejidos de la cebada respirante en 1940 [9]. Sólo apareció en cantidades aislables después de haber sido retardado su consumo mediante la aplicación de un bloque enzimático, lo que sugería que la formación y eliminación tenían lugar durante la glicólisis normal. Desde entonces se han venido acumulando pacientemente numerosas pruebas de la ruta de reacción indicada en la Fig. 1 [10]. En 1953, Axelrod y Bandurski [11] probaron la presencia en un salvado de guisante de la kinasa fosfoglicerílica, la enzima que cataliza la reacción: ácido 1,3-difosfoglicérico + difosfato adenosínico ⇌ ácido 3-fosfoglicérico + ATP. Esto les permitió afirmar que todas las enzimas del esquema de glicólisis Embden-Meyerhof se hallan presentes en las plantas superiores. También han sido extraídos la coenzima-1 y los fosfatos adenosínicos esenciales. Aunque la estructura molecular de los productos de las plantas superiores no se ha determinado todavía, parece que son intercambiables funcionalmente con los de la levadura. Es más, como resultado de los experimentos realizados con inhibidores tales como el yodoacetato, fluoruro y ácidos sulfónicos aromáticos, puede afirmarse que

las reacciones parecen producirse en los tejidos vegetales vivos y que el esquema es operativo tanto actual como potencialmente.

La presencia del ácido pirúvico plantea un problema metabólico con diversas soluciones posibles, algunas de las cuales se indican en la Fig. 3. La más común en las plantas superiores en ausencia del oxígeno parece ser la descarboxilación seguida de reducción, lo que conduce mediante el acetaldehido al alcohol (5). La supresión o el control de la descarboxilación conduce a la formación de ácido láctico (4). Esta reacción, que es normal en el tejido muscular, también se produce, como hemos dicho, en la patata, pero retornando fácilmente a la formación de alcohol cuando existe un traumatismo. También se forma ácido láctico en otras plantas, pero aún está por investigar la participación de dicha substancia en su anaerobiosis. Todavía no se han observado en las plantas superiores otras formas de eliminación anaeróbica del ácido pirúvico tales como las que se producen en algunas fermentaciones bacterianas.

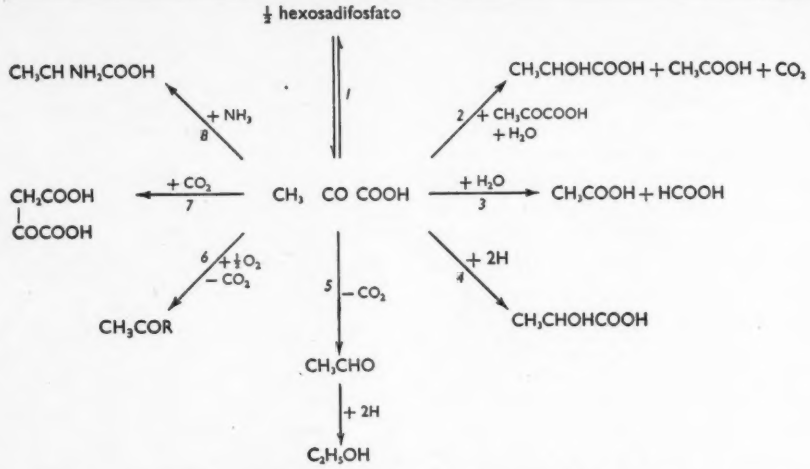


FIGURA 3 – *Las reacciones del ácido pirúvico en los sistemas biológicos. Las reacciones* 1, 4 *y* 5 *ocurren en las plantas anaeróbicamente; la* 6, *en la respiración aeróbica; la* 7, *en la fijación del* CO_2 *en las plantas en la oscuridad; la* 8, *probablemente en el metabolismo nitrogénico.*

El efecto del oxígeno sobre el sistema de reacciones organizadas de la glicólisis es complejo y hasta ahora sólo parcialmente conocido. Existen dos tipos principales de comportamiento cuando los tejidos son trasladados de una atmósfera de nitrógeno al aire; ambos están sumariamente representados en la Fig. 4. La línea continua representa la velocidad de desprendimiento del CO_2 en las zanahorias almacenadas en una atmósfera de nitrógeno. Cuando se las traslada al aire muestran un reajuste directo a su velocidad normal. Por el contrario, las patatas muestran un marcado aumento en la formación de CO_2 que sólo se normaliza después de haberse desprendido una considerable cantidad adicional de ésta substancia (Fig. 4, línea quebrada). Como hemos dicho antes, las zanahorias en nitrógeno sólo acumulan alcohol, que no pueden oxidizar; una vez formado, persiste en el tejido, aún en el aire. Por el contrario, el ácido láctico formado por la patata es oxidizado rápidamente tan pronto como el tubérculo dispone de nuevo de oxígeno. Durante éste proceso, el ácido pirúvico y otros ácidos vegetales se acumulan en concentraciones superiores a la normal y son totalmente oxidizados de una manera gradual para desprender el CO_2 adicional. La diferencia de comportamiento no depende del producto de reducción formado. Algunos tejidos pueden oxidizar el alcohol, siendo entonces probable que muestren un efecto postnitrogénico parecido al de la patata.

La incapacidad de ciertos tejidos vegetales para oxidizar el alcohol dió origen a la hipótesis de que la oxidación debe producirse en una fase anterior de la glicólisis. La oxidación directa de los azúcares en ácidos C_6 no se ha observado nunca en las plantas superiores; su existencia, bien conocida, en los mohos puede ser excepcional aún dentro de dicho grupo. Muchos datos fisiológicos y bioquímicos parecen sugerir que la oxidación más bien que substituir la glicólisis oxidizando directamente los azúcares, lo que hace es modificarla. El oxidizante casi invariable de los productos de la glicólisis es la coencima-I (difosfopiridinenucleótido) substituída a veces por la coenzima-II (trifosfopiridinenucleótido). Las reacciones son catalizadas por deshidrogenasas, que son altamente específicas respecto a las substancias que ceden hidrógeno y de las que toman su nombre, y absolutamente específicas respecto a las substancias que lo aceptan. En algunos tejidos vegetales, el hidrógeno puede ser transferido del triosefosfato a la coenzima-I o a la coenzima-II, pero ambas reacciones son catalizadas por diferentes

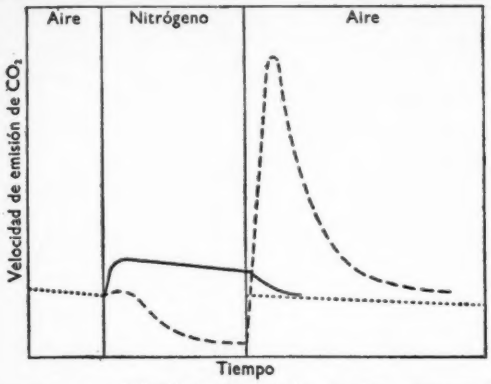


FIGURA 4 – *Velocidad de emisión de CO_2 durante las transferencias entre una atmósfera de aire y de nitrógeno. . . . . velocidad ajustada en el aire; ——— zanahorias trasladadas a nitrógeno y luego de nuevo al aire; - - - - patatas trasladadas a nitrógeno y luego de nuevo al aire.*

deshidrogenasas [12]. Los productos de glicólisis que más probablemente son oxidizados por la coenzima-I aparecen indicados en la Fig. 5. La oxidación del triosefosfato se produce anaeróbicamente cuando las cantidades catalíticas de la coenzima-I presente son reoxidizadas por transferencia del hidrógeno al ácido pirúvico o al acetaldehido. El oxígeno introducido se convierte en el receptor prioritario del hidrógeno, resultando retardada la producción de alcohol y ácido láctico, o enteramente suprimida cuando la cantidad de oxígeno supera el 5%. Las deshidrogenasas lácticas y alcohólicas catalizan las reacciones anaeróbicas respectivas, pero es dudoso que en los tejidos sanos puedan catalizar las oxidaciones reversas, excepto temporalmente después de un tratamiento nitrogénico. La desviación de la transferencia del hidrógeno — o más exactamente el flujo electrónico — al oxígeno no cambia el producto de oxidación del triosefosfato, y la cadena de reacción continúa inalterada por lo menos hasta el ácido pirúvico.

Lo que sucede al ácido pirúvico y al acetaldehido en presencia del aire ha planteado uno de los problemas más difíciles del metabolismo vegetal. La hipótesis generalmente aceptada hoy día es que el ácido pirúvico es descarboxilado oxidativamente, formándose grupos acetílicos en vez de acetaldehido. La condensación de acetilo con ácido oxaloacético inicia el ciclo de reacciones de Krebs, en el cual un equivalente acetílico es oxidizado totalmente y el ácido oxaloacético continuamente regenerado (Fig. 6). Ha sido posible extraer centrifúgicamente de los tejidos vegetales partículas de 1 μ de diámetro aproximadamente, que pueden ser idénticas a los mitocondrios, las cuales catalizan vigorosamente la oxidación del ácido pirúvico, realizando dicha operación, según ha podido comprobarse por diversos métodos mediante el ciclo de reacciones de Krebs [13]. Por ejemplo, cuando las partículas se incuban con ácido pirúvico marcado en el grupo carbonílico con ^{14}C ($CH_3.^{14}CO.COOH$) y se añade uno de los ácidos cíclicos, éste queda también rápidamente marcado [14]. Es probable que algunas de las enzimas sólo existan en las partículas, y que el ciclo no pueda operar en fases del protoplasma exterior a ellas.

Parecen existir en la actualidad pruebas convincentes de que el ciclo funciona en algunos de los tejidos vegetales, girando con la suficiente rapidez para explicar la respiración de éstos. Las ventajas de esta hipótesis son tan notables que es muy difícil hacer una crítica objetiva de la misma. No sólo explica un problema respiratorio de extraordinaria dificultad, sino que también da la razón de la presencia de numerosos ácidos vegetales y, por encima de todo, establece un enlace muy lógico entre el metabolismo del carbohidrato y el de las proteínas, al suministrar los ácidos α-keto más convenientes para la aminación.

Muchos de los datos, en realidad, sólo indican la producción o la posibilidad de las reacciones, sin determinar si son lo suficientemente rápidas para suministrar una ruta respiratoria mayor. Pudieran representar una secuencia metabólica importante, aunque sean demasiado lentas para catalizar la respiración, lo cual, según Krebs [15], se produce en la levadura. En las plantas superiores se nos plantea un dilema, no resuelto hasta ahora, que puede conducirnos a idéntica conclusión respecto a ciertos tejidos vegetales. Hackett

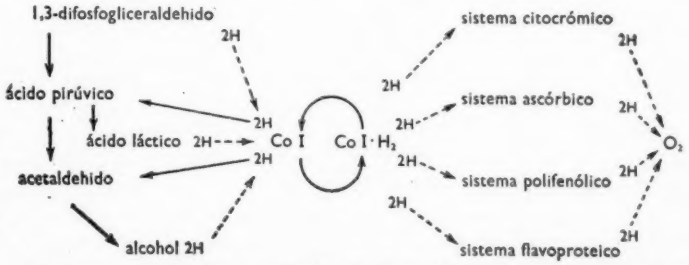


FIGURA 5 – *Reducción y oxidación de la coenzima-I. Las flechas enteras indican las transferencias anaeróbicas de oxígeno, las quebradas, las transferencias aeróbicas.*

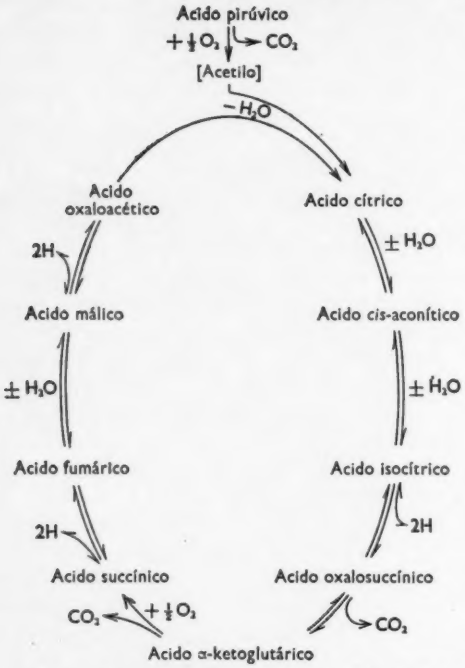


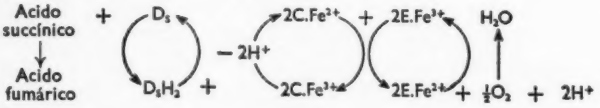
FIGURA 6 – *Reacciones principales en la oxidación del ácido pirúvico mediante el ciclo de Krebs.*

y Simon [13] han aislado una preparación en partículas a base de espádices de *Arum* que ayuda vigorosamente la oxidación del ácido pirúvico, al parecer mediante el mecanismo de Krebs; sin embargo, la respiración de este tejido presenta características que hacen muy difícil admitir su catalización por el mismo sistema [16].

Entre los tejidos de las plantas superiores que utilizan el ciclo de Krebs como mecanismo respiratorio se encuentran las hojas de espinaca [17] y los embriones de cebada en germinación [18]. La respiración de éstos queda acelerada mediante la adición de los ácidos succínico, fumárico y α-ketoglutárico, especialmente si van acompañados del ácido pirúvico después de veinte horas de privación de alimentos. El ácido malónico tiene poder inhibitorio a valores bajos de *p*H, y la subsiguiente adición de ácido fumárico restablece grandemente la consumición de oxígeno. El ácido fluoroacético también inhibe marcadamente y causa la acumulación de ácido cítrico en los tejidos, interrumpiendo las fases iniciales del ciclo, según comprobó Peters con preparaciones animales. El 2,2′-dipiridil también inhibe fuertemente la respiración de dichos tejidos; no produce efecto sobre las fases anaeróbicas ni sobre las enzimas oxidativas, pero inhibe la aconitasa, la enzima que cataliza el equilibrio entre los ácidos cítrico, *cis*-aconítico e isocítrico del ciclo. Con las hojas de espinaca se ha demostrado que el envenenamiento con ácido malónico conduce a la acumulación de ácido succínico [17]. Como la respiración de los tejidos queda marcadamente restringida al producirse tales fenómenos es razonable suponer que el ciclo de reacciones sea en este caso un agente respiratorio efectivo.

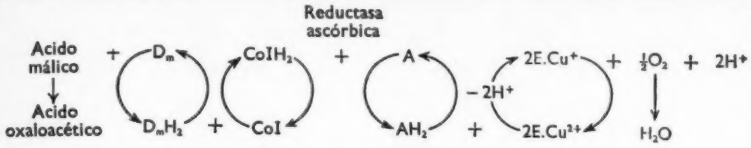
La transferencia del hidrógeno de los ácidos del ciclo es más variable en la dirección del mismo que la transferencia partiendo de los donantes glicolíticos. La deshidrogenasa málica transfiere hidrógeno a la coenzima-I; la isocítrica prefiere la coenzima-II, y la succínica utiliza el citocromo. Las tres se dan únicamente en cantidades catalíticas, y la oxidación continua exige su regeneración mediante transferencia electrónica al oxígeno atmosférico. Se sabe que los cuatro sistemas redox de la Fig. 5 existen en las plantas y parecen capaces de catalizar tales transferencias; en efecto, se ha podido oxidizar con ellos las coenzimas reducidas después de su extracción.

La cadena más corta de oxidación, una de cuya existencia en las plantas tenemos pruebas convincentes, cataliza la oxidación de ácido succínico en fumárico mediante el sistema citocrómico, que aparentemente elimina coenzimas. Puede representarse asi:



donde D_8 representa la deshidrogenasa succínica, $C.Fe^{2+}$ el citocromo reducido, y $E.Fe^{2+}$ la oxidasa citocrómica reducida.

La oxidación del ácido málico por la coenzima-I y la del isocítrico por la coenzima-II introducen una nueva enzima, la reductasa citocrómica, que cataliza la transferencia de electrones desde la coenzima a un citocromo. Se han podido trasladar semejantes cadenas de oxidación desde las plantas a condiciones *in vitro*, donde se han reconstituído mediante el uso del ácido ascórbico y su oxidasa, o de un polifenol y su oxidasa. La oxidación del ácido málico mediante el sistema ascórbico según se ha extraído de las plantas puede representarse de la forma siguiente, donde AH_2 representa el ácido ascórbico y $E.Cu^+$ la oxidasa ascórbica:

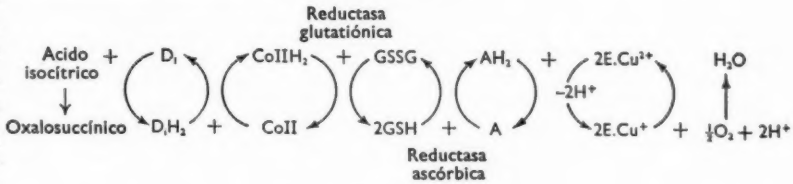


La posibilidad de reconstruir tales sistemas *in vitro* no prueba necesariamente su actividad dentro del tejido. Según los datos de que hoy disponemos, la cadena redox más importante en la respiración vegetal es el sistema citocrómico, habiéndose obtenido pruebas convincentes de su actividad en tejidos de plántulas y otros; es probable que catalice en ellos por lo menos 4/5 de su consumo de oxígeno respiratorio. Esta conclusión se basa principalmente en que el sistema puede ser extraído de tales tejidos, en que pueden observarse las bandas características de absorción fluctuando de acuerdo con las condiciones redox impuestas a dichos tejidos, y en que la respiración sufre marcada inhibición mediante el cianuro diluído. Finalmente, y es la prueba más concluyente, la respiración queda inhibida por el CO y esta inhibición es reversible por aplicación de luz visible de corta longitud de onda.

Sin embargo, los datos presentes son algo escasos y sería aventurado suponer que tales deducciones pueden aplicarse a todos los tejidos vegetales; algunos de los ya examinados parecen presentar excepciones. No existen pruebas convincentes hasta ahora de que ningún tejido vegetal utilice el sistema polifenólico en su respiración normal; todas las pruebas presentadas hasta ahora han resultado insuficientes. Sin embargo, quizás operen los sistemas flavoproteínico y de ácido ascórbico.

El espádice estéril de algunas inflorescencias de arundáceas es notable por su rápida respiración, que produce calor y la elevación de la temperatura en las flores encerradas en la espata. Este es un tejido muy excepcional, cuya investigación ha producido interesantes resultados. Su respiración — muy rápida — no queda inhibida por el cianuro, azuro, CO, o ácido malónico, esto es: todos los inhibidores a los que la oxidasa citocrómica y la deshidrogenasa succínica con ella relacionada son excepcionalmente susceptibles. No se puede extraer oxidasa citocrómica mediante los métodos corrientes, pareciendo hallarse también ausentes las otras metalo-enzimas, el polifenol y las oxidasas ascórbicas. Se ha obtenido [16] una preparación cruda de una flavoproteína auto-oxidizable, aunque no se ha conseguido todavía purificar dicha substancia. Como la actividad de los homogenatos aumenta grandemente mediante la adición de riboflavina y la respiración de los tejidos es algo resistente al oxígeno, es probable que la función de la oxidasa terminal corresponda aquí a una enzima flavoproteínica no metálica.

Numerosos experimentos realizados en Oxford indican que los meristemas de las raíces de la cebada jóven pronto dejan de producir el sistema citocrómico presente en el embrión. Persiste la inhibición mediante el cianuro, pero desaparecen todos los demás signos de actividad de la oxidasa citocrómica después de los primeros días, desarrollandose en su lugar una marcada susceptibilidad al dietilditiocarbamato de sodio. La explicación más satisfactoria que podemos dar a los fenómenos conocidos es suponer que las oxidaciones respiratorias se efectúan durante esta fase mediante el sistema ascórbico. El ácido málico puede oxidizarse en él por medio de la coenzima-I, indicando algunos resultados recientes [19] que el ácido isocítrico, cuya deshidrogenasa necesita la coenzima-II, puede oxidizarse por medio de la glutationa (GSH):



Hasta ahora, no se ha enlazado el sistema ascórbico con la oxidación del ácido succínico, y no es seguro que el entero ciclo de oxidaciones de Krebs reciba de él nuevo impulso. Los experimentos colaterales realizados con trigo y arroz indican la presencia regular del sistema citocrómico; las notables intertransferencias de oxidasa que se producen en los ápices de las raíces de la cebada jóven, al mismo tiempo que mantienen una velocidad de respiración uniforme, parecen ser características de dicha planta. El mecanismo de la oxidación respiratoria en los tejidos vegetales maduros es aún muy confuso.

Las oxidaciones de la respiración vegetal, como las de los tejidos animales, favorecen la fosforilación del adenosina-difosfato (ADP) a adenosina-trifosfato (ATP) con la consiguiente retención de

energía transferible. Los mitocondrios aislados realizan esta reacción durante la oxidación del ácido pirúvico. Hasta ahora no ha sido posible determinar la cantidad completa de fosfato esterificado, debido a las enzimas hidrolizantes activas también presentes. Excede, posiblemente en mucho, un fosfato por átomo de oxígeno consumido, lo que equivale a doce o más por molécula de hexosa, comparado con una ganancia neta de dos o tres durante la anaerobiosis. La glicólisis suministra suficiente ATP mediante la desfosforilación del ácido 1,3-difosfoglicérico y del *enol*-fosfopirúvico para fosforilar nueva hexosa y mantener así en ciclo (Fig. 7). La ganancia neta de ATP que pudiera aplicarse a otras necesidades de las células es reducida, siendo sabido que el crecimiento y la síntesis — y en realidad todas las actividades celulares más enérgicas — quedan interrumpidas si falta oxígeno; aún el mero mantenimiento del sistema se halla en peligro antes de mucho tiempo. Cuando, con el auxilio de los mecanismos oxidantes celulares el oxígeno substituye al ácido pirúvico o al acetaldehido como recipiente, la oxidación — en vez de la reducción — del ácido pirúvico y de sus productos incrementa marcadamente la cantidad de ATP formada por un valor dado de consumo de hexosa. La proporción necesaria para que continúen las fosforilaciones glicolíticas va disminuyendo, y el exceso de ATP puede emplearse para fomentar las numerosas síntesis que, según sabemos, dependen de su energía, incluso las amidaciones y los enlaces péptidos que forman las cadenas de proteínas de valencia primaria, y quizás hasta las síntesis de crecimiento en general.

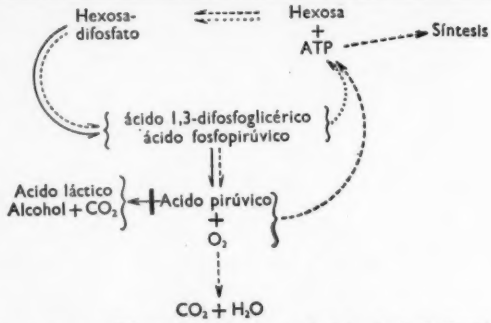


FIGURA 7 – *Efecto del oxígeno en el ciclo de fosforilación. Las líneas enteras o quebradas indican los procesos anaeróbicos (las quebradas indican que el proceso es más lento que su equivalente aeróbico); los puntos indican los procesos aeróbicos.*

Si comparamos todos los datos conocidos sobre la respiración vegetal con los procesos correspondientes en otros tipos de organismo, no puede dejar de impresionarnos la fundamental unidad de los procesos bioquímicos. Casi sin excepción los carbohidratos se fosforilan, el fructofuranosa-1,6-difosfato se rompe en ácido pirúvico y éste se degrada total o parcialmente en CO_2. Las primeras fases pueden considerarse como una activación; las últimas como el suministro de energía desde la ventajosa posición así obtenida.

REFERENCIAS

[1] OPARIN, A. «The Origin of Life» (2ª ed., traducida por S. Morgulis). Dover Publications, Nueva York. 1953.

[2] PHILLIPS, J. W. *Amer. J. Bot.*, **34**, 62, 1947.

[3] THEWLIS, B. H. *New Phytol.*, **51**, 263, 1952.

[4] NABOKICH, A. J. *Ber. dtsch. bot. Ges.*, **21**, 398, 1903.

[5] JAMES, W. O., RITCHIE, A. F., y THEWLIS, B. H. Inédito.

[6] FIDLER, J. C. *Ann. Bot., Lond.*, **12**, 421, 1948; *J. exp. Bot.*, **2**, 41, 1951.

[7] BARKER, J. y EL-SAIFI, A. S. *Proc. roy. Soc.* B, **140**, 362, 385, 1952.

[8] LINK, G. K. K., KLEIN, R. M., y BARRON, E. S. G. *J. exp. Bot.*, **3**, 216, 1952.

[9] JAMES, G. M. y JAMES, W. O. *New Phytol.*, **39**, 266, 1940.

[10] JAMES, W. O. «Plant Respiration». Clarendon Press, Oxford. 1953.

[11] AXELROD, B. y BANDURSKI, R. S. *J. biol. Chem.*, **204**, 939, 1953.

[12] GIBBS, M. *Nature, Lond.*, **170**, 164, 1952.

[13] STAFFORD, H. A. *Physiol. Plant.*, **4**, 696, 1951.

MILLERD, A., BONNER, J., AXELROD, B., y BANDURSKI, R. *Proc. nat. Acad. Sci., Wash.*, **37**, 855, 1951.

DAVIES, D. D. *J. exp. Bot.*, **4**, 173, 1953.

HACKETT, D. P. y SIMON, E. W. *Nature, Lond.*, **173**, 162, 1954.

[14] BRUMMOND, D. O. Citado de A. MILLERD y J. BONNER. *J. Histochem. Cytochem.*, **1**, 254, 1953.

[15] KREBS, H. A., GURWIN, S., y EGGLESTON, L. V. *Biochem. J.*, **51**, 614, 1952.

[16] JAMES, W. O. y BEEVERS, H. *New Phytol.*, **49**, 353, 1950.

[17] LATIES, G. G. *Arch. Biochem.*, **20**, 284, 1949.

[18] JAMES, W. O. y EVERETT, S. Inédito.

[19] MAPSON, L. W. y GODDARD, D. R. *Biochem. J.*, **49**, 592, 1951.

Revista de libros

ASTRONOMIA

MOORE, Patrick: *Guide to the Moon.* 224 págs., con 12 planchas, 13 figuras y un mapa. Eyre and Spottiswoode Limited, Londres. 1953. 16s.

La Luna es nuestro más próximo vecino en el espacio, y podemos, aún con un pequeño telescopio, observar muchos detalles de su superficie. Por ello, la observación y estudio de la Luna es ocupación favorita de numerosos aficionados a la astronomía que poseen telescopios de tamaño moderado y quienes han contribuído notablemente al detallado conocimiento de la topografía lunar.

Mr. Moore, que es un asiduo observador del satélite, ha resumido en este libro el desarrollo histórico de nuestros conocimientos sobre dicho tema y su estado actual. La obra será de gran utilidad para los propietarios de pequeños telescopios que quieran estudiar la Luna en mayor detalle. La observación de la estructura topográfica detallada se halla dificultada por los cambios de apariencia del satélite, debidos a las diferentes condiciones de iluminación al ir cambiando las fases y libraciones. Sin embargo, es necesario tener gran cuidado antes de aceptar los informes de cambios de apariencia y del continuado obscurecimiento de ciertas características, debido a neblinas. Aunque no es imposible que la Luna posea una atmósfera de gases pesados extremadamente fina, no existe prueba definitiva de ello; el autor de este libro se halla demasiado dispuesto, a nuestro parecer, a aceptar su existencia. La hipótesis del origen meteórico de los cráteres anulares ha encontrado bastantes pruebas en años recientes; pero Mr. Moore desecha dicha doctrina sin estudiarla debidamente, presentando en cambio una teoría altamente improbable que no explica adecuadamente los rayos brillantes.

Los últimos capítulos del libro tratan de los problemas de la posibilidad de vida en la Luna y de los viajes hasta dicho astro. Hay además algunos apéndices muy útiles, entre los que se incluye una descripción de las principales características lunares.

H. SPENCER JONES

BIOGRAFIA

ORE, Oystein: *Cardano, the gambling scholar* (con una traducción inglesa del *Liber de Ludo Aleae* de Cardano, por S. H. Gould). XIV + 249 págs. Princeton University Press, Princeton; Geoffrey Cumberlege, Londres. 1953. 25s.

Como médico, Cardano alcanzó en Europa una reputación comparable a la de Vesalius. También como matemático es considerado como uno de los más eminentes del siglo XVI, y su *Ars Magna* una de las obras de matemáticas que superan los límites alcanzados por los griegos. Aunque el libro bajo reseña, de excelente impresión, contiene numerosos datos sobre la vida de Cardano y sus dudosas relaciones con sus colegas matemáticos, su interés principal se centra en el relato de su aplicación de la ciencia matemática al vicio — muy extendido entonces — del juego. La última parte del libro es una traducción de su *Liber de Ludo Aleae*, que contiene el primer estudio serio de la teoría de la probabilidad. En él también pueden aprender los modernos jugadores; aunque, al mismo tiempo, no harían mal en considerar que Cardano pasó la mayor parte de su vida en la más profunda miseria.

Entre las cuatro planchas que ilustran la obra se encuentra la famosa « Los jugadores de cartas» que el Profesor Ore, como otros, considera ser probablemente de Zuccaro. Es muy posible, sin embargo, que se trate de uno de cuatro dibujos idénticos — uno para cada uno de los jugadores retratados — que quizás existan todavía en su totalidad, dibujados por John Bettes (*circa* 1520–80).

T. I. WILLIAMS

WOOD, Alex: *Thomas Young, Natural Philosopher*, 1773–1829. (Completada por Frank Oldham). XX + 355 págs. Cambridge University Press, Londres. 1954. 30s.

Este hermoso volumen es un tributo merecido a uno de los más grandes filósofos naturales británicos. Nacido en Milverton (Somerset), Thomas Young dió muy pronto señales de excepcional capacidad intelectual; podía leer bastante bien a la edad de dos años, y a los cuatro ya había leído la Biblia entera dos veces. Tal precocidad no fué pasajera y estéril sino que se desarrolló en una firme capacidad para la rápida asimilación del conocimiento que, basada en una diligencia típicamente cuákera, pronto hizo de Young uno de los hombres más eruditos de su tiempo. Sus intereses cubrían un campo muy extenso, y la amplitud y profundidad de sus investigaciones han sido muy pocas veces superadas. Con Champollion — a quien seguramente se anticipó — comparte el honor de haber sido el primero en descifrar los jeroglíficos egipcios; fundó la teoría ondulatoria de la luz; estableció efectivamente la ciencia de la óptica fisiológica; fué notable filólogo; dirigió el *Nautical Almanac* y fué Secretario del Consejo de Determinación de las Longitudes. Lo cual no es la lista completa de sus actividades, pero sirve para darnos una idea de la versatilidad de su inteligencia.

El lamentado Alex Wood había venido reuniendo datos para escribir su biografía durante más de cuarenta años en los escasos momentos de ocio que le permitían sus trabajos sociales y sus obligaciones como Tutor del Emmanuel College de Cambridge y profesor de física en dicha Universidad. Lo que ha dejado escrito es un modelo en el género biográfico; desgraciadamente, no pudo terminarlo y su labor ha sido muy bien completada por Mr. Oldham. El libro está excelentemente impreso e ilustrado. E. J. HOLMYARD

BIOLOGIA

DARLINGTON, C. D.: *The Facts of Life.* 467 págs. George Allen and Unwin Limited, Londres. 1953. 35s.

El libro del Profesor Darlington comienza con un divertido estudio de la historia de la herencia, desde la Biblia hasta Darlington, pasando por la telegonía, el «caso Kammerer» y Lysenko; alcanza la categoría de doctrina transcendental que explica los misterios del universo a base de cromosomas y genes, y termina con un nuevo Evangelio que remedia científicamente los males de nuestro tiempo. Así todos los problemas, viejos y nuevos — cáncer, evolución, lengua, criminalidad, razas, clases sociales, divorcio y homosexualismo, Freud, la fe en la inmortalidad, el desarrollo y decadencia de las civilizaciones y el principio de indeterminación — quedan resueltos diciendo que todo se debe a los genes. El principio de que lo que se determina genéticamente es más bien una norma de reacción que un carácter manifiesto es algo que el autor desdeña un tanto olímpicamente.

Bach, Bernoulli y Darwin «debían su genio a la herencia» (pág. 275). Puede ser; pero Beethoven, hijo de un borracho notorio, era desde el punto de vista genético un producto altamente indeseable; Goethe, hijo del reconocidamente mediocre *Rath* de Frankfurt, fué asimismo el progenitor de una prole de igual medianía. Por lo tanto, ¿ podrá curar los males de nuestro tiempo el remedio de Darlington, que consiste en el control estatal de la fertilización (pág. 357)? La página 327 contiene un «Diagrama del Amor» y más adelante aparece (un tanto desconcertantemente en dicho contexto) una tabla sobre la fertilidad de los toros según los resultados obtenidos con inseminación artificial (pág. 337). El carácter genético expresado por la Tabla (clases de 0 a 3000+ vacas fertilizadas anualmente por un toro: la contrapartida humana de éste, clase VIII, «es el creador de la más alta poesía», pág. 341) «decide el éxito o el fracaso de un matrimonio, tanto desde el punto de vista individual como social» (pág. 344). «Ahora podemos comprender el modo de acción (de los genes, cromosomas, plasmagenes y virus) en la herencia y el desarrollo, en la infección y la inmunidad, en el cuerpo animal y hasta en la mente humana» (pág. 389). ¿ Será así ? Ciertamente sabemos que los genes del moho *Neurospora* perturban la producción de ciertas enzimas, y que ciertos amino-ácidos causan el color de los ojos de *Drosophila*, etc. ¿ Pero quién tiene la mínima idea de cómo ciertas cadenas de ácidos nucleicos, llamados genes, pueden producir un organismo como una mosca o ratón, sin meternos a hablar del genio musical de la familia Bach o de la criminalidad de los mellizos Lange ? «Las substancias hereditarias contenidas en los cromosomas son la sólida base que determina el curso de la historia» (pág. 404). ¡ Tan simplemente se explican las cosas humanas !

El efecto de la genética sobre la ciencia moderna, pura y aplicada, la medicina y las ciencias sociales no necesita mayor encomio. Sin embargo, es muy dusoso que las super-simplificaciones y las verdades a medias sean de gran servicio para su popularización. Con todo, el Profesor Darlington consigue brillantemente darnos una mitología del gene en la que los pequeños grumos de ácido nucleico representan un papel semejante al de las hadas, furias y dioses de las edades pasadas.

LUDWIG VON BERTALANFFY

BOTANICA

KÜHNER, R. y ROMAGNESI, H.: *Flore analytique des champignons supérieurs*. 556 págs., con 677 figuras en el texto. Masson et Cie., París. 1953. Rústica, 7010 Frs.; en pasta, 7970 Frs.

Si se tiene en cuenta la eminencia y reputación internacional de los autores de esta obra no es de extrañar que al describir su valor científico tengamos que hacer uso de superlativos. El tratamiento taxonómico de unas 2500 especies y variedades de hongos clasificados bajo las divisiones de *agaricus*, *boletus* y *cantharellus* se basa en múltiples años de observación personal, aunque los autores han sido influídos por las opiniones generalmente aceptadas de otros micólogos. El texto se divide en secciones claramente definidas, lo que facilita considerablemente la determinación específica. Va además ilustrado por numerosos y excelentes dibujos de hongos y de sus partes. Además del tratamiento taxonómico, unas cincuenta páginas contienen datos suplementarios sobre temas tales como los hongos venenosos, las técnicas de investigación, y la concordancia de colores. Hay un glosario muy completo y un índice adecuado.

Son inevitables, sin embargo, ciertas críticas. Al comenzar con la *Epicrisis* de Fries (1836) y no con su *Systema* (1821), los autores muestran una frívola indiferencia hacia las reglas de la nomenclatura internacional; aunque ello pudiera más bien considerarse como motivo de elogio que de crítica. Continuamente aparecen nuevas especies, nuevas variedades, nuevos nombres; pero no con una diagnosis latina, ni siquiera con una descripción. Las formas en que se han barajado y reordenado luego los géneros de Fries es algo desconcertante, a pesar de la indispensable Tabla de comparaciones entre la clasificación de Fries y la reordenación de estos autores. La descomposición de los géneros en los llamados grupos «naturales» depende a veces de un examen microscópico muy detallado, como por ejemplo en el género *Tricholoma*, donde la separación primaria entre grupos se basa en caracteres tales como las esporas amiloides y los ganchuelos hifálicos.

Sin embargo, la crítica no puede hacer mella seriamente en la valía científica de esta obra excelente. Su mérito estriba en que hace lo que se propone y lo hace extraordinariamente bien. Es una de las contribuciones más notables de nuestra época a los esfuerzos por resolver los problemas inherentes a la taxonomía de los hongos.

W. H. WILKINS

FISICA

BIKERMAN, J. J., con capítulos de PERRI, J. M., BOOTH, R. B. y CURRIE, C. C.: *Foams: Theory and Industrial Applications*. 347 págs., con ilustraciones a línea y medio-tono. Reinhold Publishing Corporation, Nueva York. 1953. 80s.

Este libro es una notable compilación de datos de todas clases referentes a las espumas; por lo tanto habrá de ser valioso para numerosos lectores y especialmente para los interesados en procesos industriales que dependen o que son perturbados por las espumas. Contiene tres capítulos sobre la estructura de las espumas, sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, su velocidad de desagüe, y sobre su uso para separar los constituyentes de las soluciones; también contiene estudios de las espumas usadas para combatir el fuego y de los métodos de prueba de su eficacia; sobre los procesos a base de flotación de espumas para la separación de minerales; y sobre las substancias antiespumosas. Existen copiosas referencias a trabajos originales y a patentes, hasta tal punto que algunas secciones del libro son principalmente reseñas de patentes. Aunque hay en él bastantes datos teóricos, se hallan muy poco organizados y apenas presentan originalidad; el capítulo sobre la teoría de las espumas está muy anticuado y no recoje la mayor parte de las investigaciones realizadas desde 1900 sobre la estructura de las películas superficiales en el agua o en soluciones acuosas. Como compendio de datos útiles este libro tiene un valor considerable; como contribución a los difíciles estudios sobre la espumación, es de menor importancia.

N. K. ADAM

HEISENBERG, W.: *Nuclear Physics*. 224 págs. Methuen and Company Limited, Londres. 1953. 12s. 6d.

Esta es una traducción inglesa de una serie de conferencias revisadas en 1948 y dirigidas, según anuncia el autor, «a los lectores interesados en las ciencias naturales que no hayan realizado estudios previos de física teórica pero manejen con cierta familiaridad las nociones físicas». En efecto, la obra empieza en los principios, explicando los átomos y moléculas, los electrones,

protones y neutrones. La radiactividad clásica está bien descrita y la obra contiene también un completo estudio de la relación entre la masa — o energía de enlace — de un núcleo y el número de protones y neutrones que éste contiene. Teniendo en cuenta que no se hace uso de las matemáticas, la descripción de las principales características de las fuerzas que mantienen unido el núcleo presenta notable claridad, así como la presentación de las teorías que tratan de explicar ese fenómeno. Por otra parte quizás se hubiera podido decir más sobre los niveles de energía. El capítulo sobre los métodos experimentales, aunque se limita a un simple resumen general, debiera haber dado cierta realidad a las teorías. El libro contiene un buen estudio de las aplicaciones hasta la fecha de la revisión del texto, y una reimpresión del artículo de Heisenberg en *Nature* (1947), en el que describe los trabajos realizados en Alemania sobre la energía atómica durante la guerra. En general, la obra puede recomendarse al lector a quien va destinada y, como es de esperar de su autor, es muy estimuladora para aquellos cuyo conocimiento alcanza un nivel superior.

Debemos, sin embargo, criticar algunos puntos de su estudio histórico. Los epicúreos, representados por Lucrecio, no tenían una concepción determinista del universo; por el contrario, introdujeron una curiosa desviación arbitraria de los átomos en movimiento, que Lucrecio llamaba *clinamen* y que anticipaba de manera notable las «incertidumbres» del propio Heisenberg, con el objeto preciso de interrumpir el orden causal «para que las causas no sucedan eternamente a las causas». Lucrecio llegó hasta aplicar dicha hipótesis para explicar el libre albedrío:

Unde est haec inquam fatis avolsa potestas
per quam progredimur quo ducit quemque voluntas.
—Luc. II, 258

«De ello deduzco que arrebatamos
al destino el poder
de caminar a donde nos conduzca
la voluntad individual».

Finalmente, ¿ por qué citar a Hittorf como el descubridor del cociente de carga/masa de los rayos catódicos? Todos los trabajos preliminares que hubiera podido realizar no tienen comparación con los experimentos clásicos de J. J. Thomson, de Weichert o de Kaufmann.

G. P. THOMSON

GEOFISICA

KENDREW, W. G.: *The Climates of the Continents*. 4ª edición. 607 págs. Oxford University Press, Londres. 1953. 50s.

Al publicarse este libro en 1922, se convirtió inmediatamente en un texto de reconocida autoridad, y, desde esa fecha, es la primera obra de consulta tanto para el profesor como para el estudiante de tales materias. El título refleja adecuadamente el contenido: dos capítulos iniciales tratan en términos generales de los datos climatológicos y de los sistemas mundiales de presiones y vientos, ocupando únicamente 15 páginas. El Capítulo III comienza inmediatamente el estudio del clima africano, tratando primero del conjunto del continente y luego de los principales países o regiones. Idéntico orden se sigue para cada continente, dedicándose unas seis páginas al final de cada sección continental a las estadísticas de temperatura y precipitaciones.

La tercera edición apareció en 1937, reimprimiéndose tres veces antes de publicarse la cuarta, que es casi enteramente una obra nueva: ha sido totalmente revisada, muy aumentada y enteramente renovada en su tipografía. Las características climatológicas generales se presentan ahora en el moderno lenguaje meteorológico de masas de aire y frentes. Aunque las tablas parecen indicar que se ha dado excesiva importancia a los promedios mensuales de temperatura, las vívidas descripciones del clima local, a menudo tomadas de las observaciones de residentes no científicos, disipan dicha impresión. El continente de Antártica se estudia ahora en un capítulo aparte, pero no así la región ártica, que no se considera un continente. La selección de las regiones continúa falta de sistema; en ella se sigue el principio de la disponibilidad de datos y del mayor o menor interés del autor. Así, Norteamérica se estudia en su conjunto, seguida de un capítulo sobre las regiones climáticas del Canadá y otro sobre California. Sin embargo, continúa siendo una obra excelente, que aún ha de ser útil durante mucho tiempo.

L. DUDLEY STAMP

INGENIERIA

PERUGGA, Eligio (Director): *Dizionario d'Ingegneria*. Vol. III, FOS–MOS. VIII + 1043 págs., con 2100 figuras y 4 planchas. Unione Tipografico-Editrice Torinese, Turín. 1953. 12000 liras.

Este volumen ha debido ser esperado con impaciencia por todos los que hayan consultado los dos anteriores, reseñados en el número de *Endeavour* de abril, 1953. Es una verdadera mina de información al día y una colección de breves monografías escritas por expertos, cuya lectura habrá de ser de provecho, no sólo para los ingenieros; sobre todo quisiéramos mencionar la que trata de las medidas y sistemas de unidades. El método de referencias cruzadas es una de las características más notables y permite la rápida localización de los datos buscados.

Naturalmente, distintos lectores con distintos intereses opinarán que su tema preferido no ha recibido toda la atención merecida; en nuestro caso concreto, por ejemplo, la fotoconductividad. Además, el nivel de conocimientos que se suponen en el lector no es enteramente uniforme. La obra contiene escasas referencias; quizás hubiera sido conveniente incluir instrucciones para los lectores que deseen ampliar los datos. Característica de gran utilidad para los lectores no italianos hubiera sido el uso de la clasificación decimal universal para las diferentes entradas; pero ello hubiera requerido una labor considerable.

Las ilustraciones son excelentes y la producción, por lo general, muy buena. Esta obra habrá de adquirir gran autoridad en la terminología técnica en el campo de la ingeniería. Por todo ello debemos felicitar a su Director por haber realizado de manera tan brillante una labor tan generosa.

L. PINCHERLE

PALEONTOLOGIA

Traité de Paléontologie. Publié sous la direction de Jean PIVETEAU. Vol. III. *Les formes ultimes d'Invertébrés: morphologie et évolution. Onychophores — Arthropodes — Echinodermes — Stomocordes*. VIII + 1063 págs., con 1274 figuras y 17 planchas. Masson et Cie., París. 1953. Rústica, 9600 Frs.; Pasta, 10 320 Frs.

Hace 60 años, K. A. von Zittel completó su famoso tratado de paleontología, que representaba el trabajo todo de su vida. Hace siete, el Profesor Jean Piveteau se encargó de la publicación de un *Traité de Paléontologie* en siete volúmenes; al año de aparecer los dos primeros sale a luz el tercero, que trata de los invertebrados superiores. Los años transcurridos desde la publicación de Zittel han producido una considerable ampliación de los conocimientos y una más profunda comprensión de la

interrelación natural entre los organismos, lo cual se deja ver sobre todo en este tercer volumen. Uno de los cambios más notables en el sistema de clasificación se refiere a la posición de los extintos Graptolitos. Primeramente se les consideraba plantas y fueron clasificados por Zittel entre los Hidrozoos; ahora, se reconoce su relación con los Pterobranquios, perteneciendo por tanto a los Stomocordatos y ocupando una posición intermedia entre los equinodermos y los cordados.

El tratado de Zittel era su propia obra y tenía por tanto notable uniformidad. Pero hoy día el campo entero de la paleontología no puede ser dominado por un solo investigador. El director de esta obra ha conseguido la colaboración de varios paleontólogos franceses, a los que ha destinado diversas secciones de la misma. Los colaboradores en el tercer volumen son: F. M. Bergounioux, L. Cuénot, C. Dechaseau, M. Deflandre-Rigaud, N. Grekoff, P. Hupe, D. Laurentiaux, J. Piveteau, J. Roger, H. y G. Termier, G. Ubachs, y G. Waterlot. Gozan, al parecer, de completa libertad para la realización de la tarea que se les ha asignado, de donde resulta un simposio de gran variedad. Las ilustraciones son muy abundantes y de muy alta calidad.

La obra da la mayor importancia a la zoología, pareciendo que se ha olvidado un poco la estratigrafía. La sistemática, por lo general, se extiende sólo a los géneros. La bibliografía es valiosa, pero no completa; la obra da indispensable ayuda a toda investigación paleontológica.

EMIL KUHN-SCHNYDER

QUIMICA

COOK, J. W. (Compilador): *Progress in Organic Chemistry*, Vol. II. 212 págs. Butterworths Scientific Publications, Londres. 1953. 42s.

Los seis capítulos de esta obra están escritos por investigadores que activamente contribuyen al rápido progreso que hoy se observa en ciertas ramas de la química orgánica. Esos concisos estudios han de ser de gran valor para todo investigador cuyos trabajos se relacionen con los temas en ellos tratados. Y aquellos lectores a quienes interese un enfoque más general encontrarán en esta obra activo estímulo para consultar los trabajos originales citados en numerosas referencias.

Con muy pocas excepciones limitadas a un solo capítulo, el estilo literario es muy bueno, las erratas casi inexistentes, y manifiesto el contagioso entusiasmo de los autores.

La primera impresión de que quizás se haya dedicado demasiado espacio a tres temas estrechamente relacionados — triterpenos, cortisona e hidrocarburos carcinógenos — queda disipada por el interesante tratamiento que reciben, justificándose ampliamente la inclusión de dichas materias.

Hasta el no especialista debe observar con plena satisfacción en estos trabajos la influencia que las teorías ejercen sobre los experimentos, así como la aplicación de reactivos y reacciones poco usados y de métodos físicos modernos. Podemos citar algunos ejemplos: la hidroxilación microbiológica de los esteroides en el importante átomo 11 de carbono, y el uso del ácido – 6:6′-dinitrodifénico para la resolución de la (±) anabasina, del óxido de bismuto para la oxidación de las aciloinas, y del oxígeno adsorbido en el carboncillo activo para el estudio de la piridoxamina. Mencionemos, en conclusión, que, como el Volumen I, esta obra es un feliz ejemplo de cooperación internacional.

FREDERICK CHALLENGER

INGOLD, C. K.: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. 828 págs. G. Bell and Sons Limited, Londres. 1953. 77s. 6d.

Cuando la Universidad de Cornell invitó al Profesor Ingold a pronunciar un curso de conferencias como catedrático visitante, sin duda se esperaba que, siempre dentro de la libertad académica, el orador pudiese guiar a sus oyentes hacia la comprensión de sus numerosas investigaciones. Este libro, que es una versión escrita y aumentada de sus palabras muestra cuán realizable era esa esperanza. Es muy cierto que el autor ha reelaborado cada frase escrita, y el lector debe recordarlo continuamente y estar preparado a una mucho más difícil cogitación que fácil conformidad.

La primera parte de la obra va dedicada a un estudio general de la estructura molecular, principalmente desde el punto de vista físico; el verdadero núcleo de la obra se inicia en el pág. 198 con una clasificación de los reactivos y reacciones en ese estilo deliberado y fuerte característico de Ingold; sigue una experta presentación de los diversos temas de estudio en los que destaca su nombre: la substitución aromática «electrofílica»; la «substitución» aromática nucleofílica; las adiciones y su retrogresión, etc.; todo en un orden perfecto y con profusas referencias.

De pocos libros de tanta importancia se puede decir tan poco en una crítica. Esta es una obra filosófica que marca una fase en el avance de la ciencia química.

E. E. TURNER

LEDERER, E. y LEDERER, M.: *Chromatography: a review of principles and applications*. XVIII + 460 págs. Elsevier Publishing Company, Amsterdam. 1953. 60s.

Esta obra, que es una edición revisada de dos monografías publicadas en francés, representa una útil adición a la literatura cromatográfica. Es el primer intento — plenamente conseguido — de presentar un estudio completo de la cromatografía desde la fecha de la generalización de su uso. Tiene, sin embargo, dos defectos inherentes a todo trabajo de este tipo. El primero es que la elección de referencias es totalmente subjetiva: aunque la obra contiene más de 2000 citas, dicha cifra es sólo una fracción del total publicado. Por eso es imposible una selección que satisfaga a todo el mundo; sin embargo, nosotros apenas podemos criticar la que nos ofrecen los autores. Lo único en que quizás pudiéramos no estar de acuerdo es en la falta de una referencia a los trabajos de cromatografía en papel de Liesegang, que merecen ser mejor conocidos. El segundo defecto es que, como sucede con todos los libros de texto de una materia que se halla en rápida expansión, la obra está ya atrasada aún antes de ser publicada.

Permítasenos una crítica menor que no contradice el valor práctico de la obra: la reiteración de que Tswett fué el iniciador de la cromatografía. No queremos denigrar a este investigador, autor de notables trabajos, quien pudo haber descubierto independientemente la cromatografía de columna de adsorción; pero la perpetuación de esta historia entraña una gran injusticia a la memoria de los grandes iniciadores de tales estudios, Matteucci, Goppelsroeder, Thomson, Way, Reed, Nasse, Engler, Boehm y, sobre todo, el químico americano D. T. Day.

La preparación de esta obra ha debido exigir inmenso esfuerzo, pero ése es un esfuerzo bien recompensado por la utilidad del libro como obra de referencia. Está escrito en estilo conciso y contiene innumerables datos sobre todas las ramas de la cromatografía.

T. I. WILLIAMS

Libros recibidos

(*Nota.* La mención de un libro en esta página no excluye su futura revista.)

AGRICULTURA

JACKS, G. V.: *Soil.* 221 págs. Thomas Nelson and Sons Limited, Londres. 1954. 12s. 6d.

WALLACE, T. y MARTIN, J. T. (Compiladores). *Insecticides and Colonial Agricultural Development.* Sexto Symposium celebrado por la Colston Research Society, 23–27 de marzo de 1953. 169 págs. Butterworths Scientific Publications, Londres. 1954. 30s.

ASTRONOMIA

DUFAY, J.: *Nébuleuses Galactiques et Matière Interstellaire.* 492 págs. Editions Albin Michel, París. 1954. Frs. 1650.

BOTANICA

BÄRNER, J.: *Bibliographie der Pflanzenschutz-Literatur,* Vols. I–II, 1940–45. 1308 págs. Verlag Paul Parey, Berlín. 1953. DM. 97.

HESLOP-HARRISON, J.: *New Concepts in Flowering Plant Taxonomy.* 135 págs. William Heinemann Limited, Londres. 1953. 6s.

LOOMIS, W. E. (Compilador): *Growth and Differentiation in Plants.* 458 págs. The Iowa State College Press, Iowa. 1953. 56s. 6d.

SCHERY, R. W.: *Plants for Man.* 564 págs. George Allen and Unwin Limited, Londres. 1954. 70s.

CIENCIAS BIOLOGICAS

Convegno sulle Vitamine—Milano, 1953. LIX + 883 + XXVII págs. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma. 1953. 4000 liras.

GRAY, Annie P.: *Mammalian Hybrids.* 144 págs. Commonwealth Agricultural Bureaux, Farnham Royal, Bucks. 1954. 21s.

HALDANE, J. B. S.: *The Biochemistry of Genetics.* 144 págs. George Allen and Unwin Limited, Londres. 1954. 15s.

HUXLEY, Julian, HARDY, A. C., y FORD, E. B. (Compiladores). *Evolution as a Process.* 367 págs. George Allen and Unwin Limited, Londres. 1954. 25s.

JANOT, M.-M. y KEUFER, J.: *Mécanismes Biochimiques de l'Activité des Antibiotiques.* 74 págs. Masson et Cie., París. 1954. Frs. 670.

NILSSON, H.: *Synthetische Artbildung.* 1303 págs. C. W. K. Gleerup, Lund. 1953. Dos volúmenes; en rústica, 225 coronas suecas; en pasta, 250 coronas suecas.

SNELL, E. E. (Compilador-jefe). *Biochemical Preparations.* Vol. 3. 128 págs. John Wiley and Sons Inc., Nueva York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1953. 28s.

TRACEY, M. V.: *Principles of Biochemistry: A Biological Approach.* 194 págs. Sir Isaac Pitman and Sons Limited, Londres. 1954. 20s.

Viruses. Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology. Vol. XVIII. 301 + XVI págs. The Biological Laboratory, Cold Spring Harbor, Nueva York. 1954. $8.

FISICA

Annual Review of Nuclear Science. Vol. 3. 412 págs. Annual Reviews Inc., Stanford, California. 1953. $7.

BAK, B.: *Elementary Introduction to Molecular Spectra.* 125 págs. North Holland Publishing Company, Amsterdam. 1954. 9 florines.

DE BROGLIE, L.: *The Revolution in Physics.* 310 págs. Routledge and Kegan Paul Limited, Londres. 1954. 18s.

DEAN, G.: *Report on the Atom.* 288 págs. Eyre and Spottiswoode Limited, Londres. 1954. 16s.

RAMSEY, N. F.: *Nuclear Moments.* 169 págs. John Wiley and Sons Inc., Nueva York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1954. 40s.

SWAINGER, K.: *Analysis of Deformation,* Vol. I: *Mathematical Theory.* 285 págs. Chapman and Hall Limited, Londres. 1954. 63s.

YARWOOD, T. M.: *Acoustics.* 346 págs. Macmillan and Company Limited, Londres. 1953. 15s.

GEOLOGIA

CLOOS, H. (Traducido del alemán por GARTSIDE, E. B.) *Conversation with the Earth.* 427 págs. Routledge and Kegan Paul Limited, Londres. 1954. 30s.

NIGGLI, P. (Traducción inglesa por PARKER, R. L.): *Rocks and Mineral Deposits.* XIII + 559 págs. W. H. Freeman and Company, San Francisco; Bailey Bros. and Swinfen Limited, Londres. 1954. 102s.

Petrography. An Introduction to the Study of Rocks in Thin Sections. X + 406 págs. W. H. Freeman and Company, San Francisco; Bailey Bros. and Swinfen Limited, Londres. 1954. 56s.

HISTORIA DE LA CIENCIA

SCHRÖDINGER, E.: *Nature and the Greeks.* 97 págs. Cambridge University Press, Londres. 1954. 10s. 6d.

INDUSTRIA

British Plastics Year Book 1954. 600 págs. Iliffe and Sons Limited, Londres. 1954. 30s.

HASSMANN, H. (Traducción inglesa por LEESTON, A. M.): *Oil in the Soviet Union.* 173 págs. Princeton University Press, Princeton; Geoffrey Cumberlege, Londres. 1954. 30s.

VAROSSIEAU, W. W.: *Forest Products Research and Industries in the United States.* XII + 796 págs. J. M. Meulenhoff, Amsterdam. 1954. 45 florines.

INGENIERIA

FLÜGGE-LOTZ, I.: *Discontinuous Automatic Control.* 168 págs. Princeton University Press, Princeton; Geoffrey Cumberlege, Londres. 1954. 32s. 6d.

SACHS, Karl: *Elektrische Triebfahrzeuge.* Vols. I–II. XV + 700 y XII + 696 págs. respectivamente. Verlag Huber und Co., Frauenfeld. 1953. Frs. suizos: 65 cada volumen.

QUIMICA

BENTLEY, K. W.: *The Chemistry of the Morphine Alkaloids.* 433 págs. Oxford University Press, Londres. 1954. 50s.

Chemical Nomenclature: Symposium on Chemical Nomenclature, September, 1951. 112 págs. American Chemical Society, Washington, D.C. 1953. $2,50.

PALMER, W. G.: *Experimental Inorganic Chemistry.* 577 págs. Cambridge University Press, Londres. 1954. 50s.

REES, A. L. G.: *Chemistry of the Defect Solid State.* 136 págs. Methuen and Company Limited, Londres; John Wiley and Sons Inc., Nueva York. 1954. 8s. 6d.

ROSSINI, F. D., MAIR, B. J., y STREIFF, A. J.: *Hydrocarbons from Petroleum.* 556 págs. Reinhold Publishing Corporation, Nueva York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1954. 148s.

TOMKEIEFF, S. I.: *A New Periodic Table of the Elements.* 30 págs. Chapman and Hall Limited, Londres. 1954. 10s.

Notas sobre los colaboradores

E. N. DA C. ANDRADE

Nació en Londres en 1887 y estudió en las Universidades de Londres, Manchester y Heidelberg y en el Laboratorio Cavendish de Cambridge. En 1928 fué elegido para la Cátedra «Quain» de Física de la Universidad de Londres. Durante algunos años fué Profesor del *Royal Military College of Science*. En 1950 fué nombrado Director de la *Royal Institution of Great Britain* y Director del Laboratorio de Investigaciones «Davy Faraday», cargos a los que renunció en 1952. Es *Membre Correspondant de l'Académie des Sciences*.

D. A. WITTOP KONING

Nació en 1911 y estudió farmacia en la Universidad Municipal de Amsterdam. Es Curador del Museo Histórico Médico-Farmacéutico de Amsterdam y Tesorero de la *Union d'Histoire des Sciences*. Sus publicaciones incluyen *Nederlandse Gewichte* (1953), *Nederlandse Vijzels* (1953), *Art and Pharmacy* (1950) y, en prensa, un volumen sobre los tarros de boticario de Delft (*Delftse apothekerspotten*).

ADRIEN JAQUEROD

Nació en Ginebra en 1877 y fué nombrado Catedrático de Física y Mecánica Pura de la Universidad de Neuchâtel en 1905, de la que es ahora Catedrático honorario. Ha publicado trabajos sobre los gases, las desviaciones de la ley de Hooke, la cronometría y las propiedades de los vidrios. En 1920 estableció el *Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères*, que dirigió hasta 1950.

F. I. G. RAWLINS

Nació en Londres en 1895 y estudió en las Universidades de Edimburgo, Cambridge y Marburgo. Es Asesor Científico de la National Gallery desde 1934 y Sub-Curador desde 1948. Autor de numerosos trabajos publicados en *Technical Studies in the Field of the Fine Arts* y otras revistas, en los que trata del uso de métodos científicos en relación con los cuadros. Desde 1951 es Vicepresidente y Secretario General del Instituto Internacional para la Conservación de Objetos de Museo y Director de la revista *Studies in Conservation*.

A. E. A. WERNER

Nació en Dublín en 1911. Estudió en el *Trinity College* de Dublín y en la Universidad de Freiburg im Breisgau. Después de graduarse fué nombrado Profesor de Química de la Universidad de Dublín, donde ha realizado investigaciones sobre la química de los ureidos. Desde 1948 es investigador químico en la *National Gallery* de Londres.

SIR RUDOLPH PETERS

Nació en Londres en 1889 y ha sido Catedrático de Bioquímica en la Universidad de Oxford desde 1923 y Miembro del *Trinity College* de dicha Universidad. Es Doctor *Honoris causa* de la Universidad de París y ha recibido otros títulos honoríficos de las Universidades de Lieja, Amsterdam y Cincinnati. Es Miembro correspondiente de diversas Academias extranjeras. Estudió en las Universidades de Londres y Cambridge y en el *St. Bartholomew's Hospital* (Londres). Mientras enseñaba en Cambridge se interesó en los problemas de las vitaminas, estudio que continuó después en Oxford. En 1930 realizó la primera demostración *in vitro* de la acción de una vitamina, lo que condujo a la prueba de la estrecha relación de dicha vitamina (B_1) con el metabolismo del ácido pirúvico y a las investigaciones sobre las «lesiones bioquímicas».

W. O. JAMES

Nacido en Londres en 1900 y graduado en las Universidades de Reading y Cambridge. Llevó a cabo investigaciones sobre la nutrición potásica de las plantas en Rothamsted. Profesor de Botánica de la Universidad de Oxford. Director del *Oxford Medicinal Plants Scheme*, que se ocupa del cultivo de las plantas de drogas en la Gran Bretaña y del estudio del metabolismo de los alcaloides de las solanáceas. Redactor de la revista *The New Phytologist*. Autor de *The Biology of Flowers* (en colaboración con A. R. Clapham), *Plant Respiration*, varios libros de texto bien conocidos y numerosos trabajos en las distintas ramas de la botánica.